

SÉRIE A, N° 1619

N° D'ORDRE :

2485

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul ABADIE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA DISPERSION ANOMALE
DE LIQUIDES POLAIRES : MÉTHODE ET
APPLICATIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **27** février devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN	<i>Président.</i>
FRANCIS PERRIN	} <i>Examineurs</i>
E. AUBEL	

PARIS

E. CHIRON, ÉDITEUR

40, RUE DE SEINE

1936

SÉRIE A, N° 1619

N° D'ORDRE :

2485

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul ABADIE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA DISPERSION ANOMALE
DE LIQUIDES POLAIRES : MÉTHODE ET
APPLICATIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le février devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN *Président.*

FRANCIS PERRIN }
E. AUBEL } *Examineurs*

PARIS

E. CHIRON, ÉDITEUR

40, RUE DE SEINE

—
1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen honoraire.</i> . . .	M. MOLLIARD.		
<i>Doyen</i>	C. MAUKAIN, <i>Professeur</i> , Physique du globe.		
	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
<i>Prof. honoraires.</i> . .	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANTE.
	Emile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.	T Chimie biologique.	M. JAVILLIER . . .	Chimie biologique.
M. CAULLERY	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.	Paléontologie.
G. URBAIN.	T Chimie générale.	ROBERT-LÉVY . . .	Zoologie.
Émile BOREL.	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.	T Chimie physique.	Henri VILLAT . . .	T Mécanique des fluides et applications.
H ABRAHAM	T Physique.	Ch. JACOB.	T Géologie.
E. CARTAN.	T Géométrie supérieure.	P. PASCAL	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD	T Physiologie végétale.	M. FRÉCHET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
L. LAPICQUE.	T Physiologie générale.	E. ESCLANGON. . .	T Astronomie.
A. COTTON.	T Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.
J. DRACH.	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN.	Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY	T Enseignement de Physique.	FOCH.	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PEREZ.	T Zoologie.	PAUTHENIER	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND. . . .	T Géologie structurale et géologie appliquée.	DE BROGLIE	T Theories physiques.
P. PORTIER	T Physiologie comparée.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
E. RABAUD.	T Biologie expérimentale.	P. JOB	Chimie générale.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	LABROUSTE.	Physique du Globe.
Paul MONTEL	T Théorie des fonctions et Théorie des Transformations.	PRENANT.	Zoologie.
P. WINTREBERT. . . .	T Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM. . . .	T Botanique.	BOHN.	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ.	T Biologie maritime.	COMBES.	Botanique.
G. JULIA.	T Application de l'analyse à la Géométrie.	GARNIER.	T Calcul différentiel.
C. MAUGUIN.	T Minéralogie.	PÉRÈS.	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY. . . .	T Pétrographie.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.	Physiologie générale.
A. DENJOY.	T Calcul différentiel et calcul intégral.	TOUSSAINT.	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.	T Géographie physique et Géologie dynamique.	M. CURIE.	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH.	T Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.	T Hautes températures.
G. BRUHAT	Physique.	CHAZY	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.	Physique.	GAULT.	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.	T Radioactivité.	CROZE	Physique.
A. DUFOUR.	T Physique (P. C. B.).	DUPONT.	T Théories chimiques.
L. DUROYER.	Optique appliquée.	LANQUINE.	Géologie.
A. GUILLIERMOND . .	T Botanique (P. C. B.).	VALIRON.	Mathématiques.
		BARRABÉ.	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.	Théories physiques.
		VAVON.	Chimie organique.

Secrétaire. A. PACAUD.
 Secrétaire honoraire. . . . D. TOMBECK.



RECHERCHES SUR LA DISPERSION ANOMALE DE LIQUIDES POLAIRES : MÉTHODES ET APPLICATIONS

par Paul ABADIE

I. — INTRODUCTION

Lorsqu'on mesure la constante diélectrique de certains liquides à l'aide d'ondes électriques très courtes, on constate que sa valeur croît quand la longueur d'onde augmente (ou que la fréquence décroît); en même temps, l'absorption des ondes dans le milieu croît, passe par un maximum et décroît. C'est le phénomène de la dispersion anormale appelé ainsi par analogie avec le phénomène analogue obtenu dans le domaine optique. Drude (1)¹ fit notamment des recherches systématiques sur un grand nombre de liquides et établit une théorie du phénomène. Depuis bien des chercheurs, principalement à l'étranger, ont fait des mesures analogues et on se trouve à l'heure actuelle devant un ensemble imposant de résultats, malheureusement souvent contradictoires.

Avant de jeter un rapide coup d'œil sur certains de ces résultats, il importe de bien préciser quelques notions et notations qui seront constamment utilisées dans la suite. Si l'on étudie la propagation d'une onde électromagnétique plane dans un milieu indéfini constitué par un liquide conducteur ou dispersif, on voit que le champ électrique ou magnétique peut s'écrire sous la forme suivante, la propagation se faisant suivant l'axe des x :

$$E = Ae^{-2\pi x \frac{\alpha}{\lambda}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right)$$

1. Les chiffres en caractères gras correspondent aux références bibliographiques placées à la fin.

où κ est l'indice d'absorption et λ la longueur d'onde dans le milieu considéré. Si v est la vitesse de propagation dans ce dernier, c la même quantité dans le vide, n l'indice de réfraction, on a

$$n = c/v \quad \lambda = vT.$$

Dans la zone de dispersion d'autre part, la constante diélectrique d'un liquide s'écrit sous la forme complexe

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad \text{où } j \text{ est le symbole } \sqrt{-1}.$$

Cela veut dire que si on applique une tension alternative V de pulsation ω à un condensateur rempli de liquide dispersif, et dont la capacité à vide est γ , il est parcouru par un courant i donné par

$$i = j(\varepsilon' - j\varepsilon'')\gamma\omega V = (j\varepsilon'\gamma\omega + \varepsilon''\gamma\omega) V.$$

Le condensateur est équivalent à une capacité pure de valeur $\varepsilon'\gamma$ en parallèle avec une résistance de valeur $1/\varepsilon''\gamma\omega$. On dit encore que ε' est la constante diélectrique réelle et ε'' la constante diélectrique imaginaire du liquide.

La théorie de Maxwell conduit à poser

$$\varepsilon = [n(1 - j\kappa)]^2$$

d'où on tire immédiatement

$$\left. \begin{aligned} n^2(1 - \kappa^2) &= \varepsilon' \\ 2n\kappa &= \varepsilon'' \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Faire l'étude de la dispersion d'un liquide donné consiste donc à mesurer pour chaque fréquence soient n et κ , soient ε' et ε'' . On peut passer de l'un à l'autre système de deux quantités par les relations ci-dessus, mais suivant que l'on détermine directement l'un ou l'autre on a des méthodes différentes.

Cela posé, en examinant les résultats des mesures effectuées jusqu'ici, deux phénomènes attirent particulièrement l'attention. Le premier est relatif aux « bandes de dispersion ». En étudiant la dispersion de l'eau à l'aide de la première méthode de Drude, Weichmann (2) avait trouvé les résultats reproduits sur la figure 1 : il y avait donc dans l'intervalle des longueurs d'onde étudiées trois bandes de dispersion analogues à celles que l'on rencontre dans le domaine visible. Ivanow (3) avait trouvé des phénomènes

semblables dans l'intervalle 62-124 centimètres. Plus récemment, Frankenberger (4) a montré que dans l'eau très soigneusement distillée, on ne retrouve pas la dispersion signalée par Weichmann, mais par contre qu'on l'obtient dans une solution aqueuse de Na H Si O_3 de concentration $1,5 \cdot 10^{-4}$ N. Des mesures encore plus récentes du même auteur (5) ont montré qu'entre 23 et 73 centimètres l'eau ne présente aucune dispersion, résultats en accord avec ceux de Heim (6) qui a obtenu le même résultat dans le

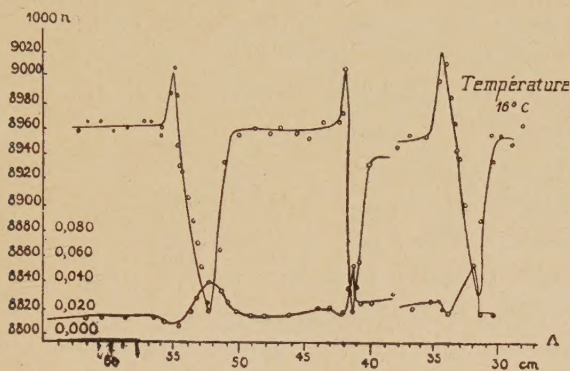


Fig. 1.

domaine 36-320 centimètres. De notre côté, nous n'avons pu déceler aucune dispersion ni dans l'eau pure ni dans une solution aqueuse de $\text{Na}^2 \text{Si O}_3$ de concentration $1,5 \cdot 10^{-4}$ N, dans l'intervalle 50-60 centimètres environ (7). Nous arrêterons là l'énumération des résultats relatifs à ce phénomène, mais l'existence des bandes de dispersion est à l'heure actuelle très douteuse. Il semble que des méthodes défectueuses de mesure soient responsables de ces anomalies.

Un autre phénomène non moins curieux est celui de l'existence de constantes diélectriques négatives. En se rapportant aux équations (1), on voit que si l'on obtient pour α des valeurs plus grandes que 1, on est conduit à des valeurs négatives pour ϵ' . Potapenko (8) a trouvé les résultats suivants pour l'alcool propylique :

λ	n	α	ϵ'
29,38 cm	1,22	2,04	— 4,70
31,20	1,31	1,63	— 2,84
37,16	1,64	0,839	+ 0,79

Plus récemment, Seeberger (9) effectuant des mesures sur le même alcool a trouvé pour $\lambda = 24$ centimètres, à la température ordinaire, une valeur de α égale à 1 environ, ce qui donne à ϵ' une valeur voisine de 0. Comme l'a montré Romanoff (10), de telles valeurs de ϵ' ne peuvent s'expliquer que par des résonances moléculaires. Mizushima (11) n'a pas trouvé, toujours avec le même alcool, des valeurs négatives de ϵ' ; il est vrai qu'il n'a pas opéré pour des longueurs d'onde inférieures à 58 centimètres environ. On verra dans la suite que nous n'avons pas trouvé non plus de semblables valeurs de ϵ' . Il semble donc encore ici que les divergences des résultats obtenus tiennent aux méthodes mêmes utilisées par les expérimentateurs.

Notre intention n'est pas de passer en revue ici ces différentes méthodes; nous aurons l'occasion dans la suite d'examiner quelques points particuliers. Signalons cependant que, comme l'a montré J. Malsch (12), l'emploi d'ondes amorties peut conduire à des erreurs; les résultats des mesures effectuées avec de telles ondes, surtout si elles sont très amorties, peuvent paraître suspects. Même avec des ondes entretenues, les mesures effectuées sur des liquides absorbants sont délicates, précisément à cause des perturbations apportées par l'absorption; les résonances sont moins nettes qu'avec des diélectriques parfaits, les réflexions parasites prennent une importance plus grande, etc.

Toutes ces raisons nous ont conduit à étudier une méthode nous permettant de faire une étude correcte de la dispersion anormale de liquides, soit purs, soit en solution dans d'autres liquides non dispersifs. L'objet de ce travail a été la mise au point de cette méthode ainsi que son application à l'étude de la dispersion de l'alcool propylique pur et de solutions d'eau ordinaire et d'eau lourde dans le dioxane.

II. — MÉTHODES ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Les mesures qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées sur des longueurs d'onde inférieures à six mètres environ. Nous avons utilisé dans cette gamme une méthode dont le principe est classique : c'est la seconde méthode de Drude, mais nous l'avons perfectionnée afin de déterminer le plus rigoureusement possible le coefficient d'absorption et par là même, comme nous l'avons dit, la constante diélectrique complexe. Dans ce but, nous avons utilisé la forme de la « courbe de résonance », appelée ainsi par analogie avec les courbes de résonance des circuits oscillants employés avec des ondes plus longues. Avant de décrire en détail le dispositif expérimental, nous allons rappeler quelques résultats classiques.

1° Principe de la méthode.

Équations de propagation sur deux fils parallèles. — Soient R , L , C et G les constantes du système de deux fils parallèles,

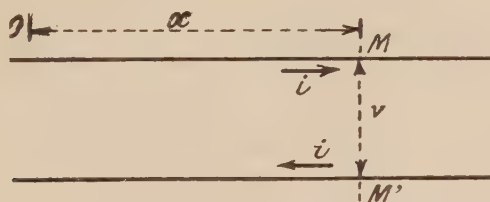


Fig. 2.

autrement dit la résistance, la self-induction, la capacité et la perditance par unité de longueur. Supposons qu'une perturbation électrique se propage le long des fils et soient i l'intensité du courant au point M d'abscisse x et v la différence du potentiel

entre les deux points correspondants M et M'. On a les équations fondamentales

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial \rho}{\partial x} &= Ri + L \frac{\partial i}{\partial t} \\ -\frac{\partial i}{\partial x} &= G\rho + C \frac{\partial \rho}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Dans le cas où la cause qui a produit et qui entretient la perturbation est une fonction sinusoïdale du temps de pulsation $\omega = 2\pi f$, ρ et i sont aussi, en régime permanent, des fonctions sinusoïdales du temps et en utilisant la notation imaginaire, on a

$$\frac{\partial i}{\partial t} = j\omega i \quad , \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = j\omega \rho \quad \text{où } j = \sqrt{-1}.$$

Les équations (2) s'écrivent

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \rho}{\partial x} &= (R + jL\omega) i \\ -\frac{\partial i}{\partial x} &= (G + jC\omega) \rho \end{aligned}$$

d'où l'on tire

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - (R + jL\omega) (G + jC\omega) \rho &= 0 \\ \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} - (R + jL\omega) (G + jC\omega) i &= 0 \end{aligned}$$

équations qui s'intègrent immédiatement. La quantité

$$\sqrt{(R + jL\omega) (G + jC\omega)}$$

est appelée la constante de propagation, soit P. La quantité

$$\sqrt{\frac{R + jL\omega}{G + jC\omega}}$$

est l'impédance caractéristique, soit Z_o . On a

$$\left\{ \begin{aligned} \rho &= \rho_o \operatorname{Ch} Px - Z_o i_o \operatorname{Sh} Px \\ i &= i_o \operatorname{Ch} Px - \frac{\rho_o}{Z_o} \operatorname{Sh} Px \end{aligned} \right. \quad (3)$$

où ρ_o et i_o sont les valeurs de ρ et de i pour $x = 0$.

Un cas particulier intéressant est celui où R est négligeable devant $L\omega$ et G devant $C\omega$. On a alors

$$Z_o = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad , \quad P = j\omega \sqrt{LC}$$

ou en posant

$$LCV^2 = 1 \quad , \quad P = j \frac{\omega}{V}$$

$$v = v_o \cos \frac{\omega}{V} x - jZ_o i_o \sin \frac{\omega}{V} x$$

$$i = i_o \cos \frac{\omega}{V} x - j \frac{v_o}{Z_o} \sin \frac{\omega}{V} x$$

v et i sont des fonctions sinusoïdales de l'abscisse et le phénomène se propage avec la vitesse V . La théorie et l'expérience montrent que cette vitesse est la même que la vitesse de propagation de la lumière. Si la longueur d'onde est λ , on a :

$$\frac{\omega}{V} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

d'où :

$$\left. \begin{aligned} v &= v_o \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} - jZ_o i_o \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \\ i &= i_o \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} - j \frac{v_o}{Z_o} \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Rappelons le principe de la mesure des longueurs d'onde. Un appareil indicateur (généralement un thermo-élément et un galvanomètre) permet de repérer l'intensité du courant à une extrémité de la ligne. Un pont réfléchissant P peut être déplacé le long des fils. Si x désigne la distance du pont à l'extrémité des fils, comme en ce point $v = 0$, on a :

$$v_o \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} - jZ_o i_o \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} = 0$$

v_o étant supposé constant et égal à la f. e. m. induite par l'émetteur d'ondes entretenues, i_o sera maximum lorsque $\operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda}$ sera maximum, autrement dit pour $x = \frac{\lambda}{2} \quad , \quad \lambda \quad , \quad 3\frac{\lambda}{2} \dots$ etc.

La distance entre deux positions successives du pont P correspondant à deux maxima de i_o est égale à $\frac{\lambda}{2}$.

Première méthode de Drude. — Supposons maintenant que les fils soient plongés dans un liquide diélectrique parfait de pouvoir inducteur spécifique ε . La nouvelle vitesse de propagation V_1 sera donnée par :

$$V_1 = \frac{1}{\sqrt{LC\varepsilon}}$$

et la nouvelle longueur d'onde $\lambda_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{\varepsilon}}$. On aura donc en mesurant

$$\lambda \text{ et } \lambda_1 \qquad \varepsilon = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2.$$

Avec des liquides non absorbants ou non conducteurs, cette méthode donne des résultats très précis. Nous l'avons utilisée pour déterminer les constantes diélectriques des liquides devant nous servir pour la seconde méthode de Drude.

Avec des liquides absorbants ou conducteurs, il faut reprendre les équations générales (3). Pour déterminer la constante diélectrique complexe, la mesure des internœuds n'est plus suffisante. Puisqu'en réalité, il faut déterminer deux quantités, une autre série de mesures est nécessaire; on peut par exemple étudier la loi de décroissance des maxima du courant i_o . Mais ces mesures deviennent très délicates et imprécises; notamment les réflexions sur les parois de la cuve contenant le liquide peuvent fausser les résultats. Enfin si l'absorption ou la conductivité deviennent trop fortes, les mesures sont impossibles.

Deuxième méthode de Drude. — Une extrémité des fils de Lecher étant fermée sur l'appareil indicateur de courant, l'autre extrémité est fermée sur une petite capacité contenant le liquide à étudier que nous supposerons d'abord diélectrique parfait. La longueur des fils est variable et le maximum de courant est obtenu pour une certaine longueur l . Les équations (4) donnent

$$i_o \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} - j \frac{v_o}{Z_o} \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} = j\Gamma\omega \left[\cos 2\pi \frac{x}{\lambda} - jZ_o i_o \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \right].$$

On voit que pour v_o constant, i_o est maximum pour l donné par

$$\operatorname{tg} 2\pi \frac{l}{\lambda} = \frac{1}{Z_o \Gamma \omega}.$$

Or $\Gamma = \gamma_0 + \varepsilon\gamma$, γ_0 étant ce que nous appellerons la capacité résiduelle et γ la capacité active du condensateur. En posant :

$$Z_0 \Gamma \omega = \Delta \quad , \quad Z_0 \gamma \omega = \delta \quad , \quad Z_0 \gamma_0 \omega = \delta_0$$

on a :

$$\delta_0 + \varepsilon\delta = \Delta = \operatorname{ctg} 2\pi \frac{l}{\lambda}$$

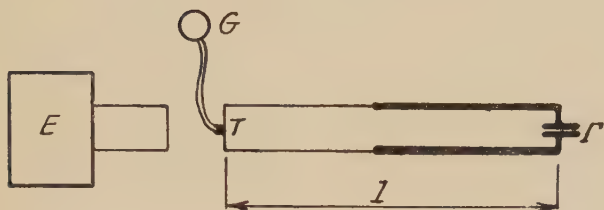


Fig. 3.

Le calcul de ε suppose la connaissance de δ_0 et de δ que l'on peut déterminer à l'aide de deux milieux de constantes diélectriques connues, un de ces milieux pouvant être l'air. On peut aussi à l'aide de liquides de constantes diélectriques connues tracer la courbe $\varepsilon = f(l)$ et inversement de l déduire ε .

Cas d'un liquide absorbant : courbe de résonance. — Supposons maintenant le liquide absorbant ou conducteur. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, la détermination de la constante diélectrique complexe de ce liquide nécessite la mesure de n et de x , ou encore de ε' et de ε'' . Drude (1) avait fait une évaluation approchée de l'absorption en appréciant l'éclat du tube lumineux qui lui servait à déterminer les ventres de tension. D'autres expérimentateurs (11) ont utilisé dans ce but des liquides de comparaison conducteurs dont ils connaissaient la constante diélectrique et la conductivité. En réalité, ils prenaient pour valeur de la conductivité celle qui avait été déterminée pour des fréquences beaucoup plus basses.

Nous avons utilisé une méthode entièrement différente basée sur la forme de la « courbe de résonance » dont voici le principe.

Écrivons l'équation (5), mais dans l'expression de Γ , remplaçons z par $\varepsilon' - j\varepsilon''$; nous tirons alors :

$$\frac{Z_o i_o}{v_o} = j \frac{\hat{z}_o + (\varepsilon' - j\varepsilon'') \hat{z} + \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda}}{1 - [\hat{z}_o + (\varepsilon' - j\varepsilon'') \hat{z}] \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda}}$$

et en passant aux valeurs absolues :

$$\left| \frac{Z_o i_o}{v_o} \right|^2 = \frac{[\hat{z}_o + \varepsilon' \hat{z} + \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda}]^2 + \varepsilon''^2 \hat{z}^2}{[1 - (\hat{z}_o + \varepsilon' \hat{z}) \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda}]^2 + [\varepsilon'' \hat{z} \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda}]^2}$$

Posons pour simplifier l'écriture :

$$\hat{z}_o + \varepsilon' \hat{z} = A \quad , \quad \varepsilon'' \hat{z} = B$$

d'où

$$|i_o|^2 = \frac{v_o^2}{|Z_o|^2} \frac{\operatorname{tg}^2 2\pi \frac{x}{\lambda} + 2A \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda} + A^2 + B^2}{(A^2 + B^2) \operatorname{tg}^2 2\pi \frac{x}{\lambda} - 2A \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda} + 1}$$

v_o peut être considérée comme la tension alternative constante induite par l'oscillateur dans les fils de Lecher. Comme d'autre part les déviations données par le galvanomètre associé au thermo-élément sont proportionnelles aux carrés des intensités, on voit que la fonction

$$\alpha(x) = \frac{\operatorname{tg}^2 2\pi \frac{x}{\lambda} + 2A \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda} + A^2 + B^2}{(A^2 + B^2) \operatorname{tg}^2 2\pi \frac{x}{\lambda} - 2A \operatorname{tg} 2\pi \frac{x}{\lambda} + 1}$$

donnera, à un facteur constant près, l'équation de la courbe des déviations α du galvanomètre en fonction de la longueur x . C'est cette courbe que nous avons appelée « courbe de résonance » et que nous allons étudier. Posons, toujours pour simplifier l'écriture,

$$2\pi \frac{x}{\lambda} = y \text{ et } \operatorname{tg} y = z,$$

$$\text{d'où } \alpha(z) = \frac{z^2 + 2Az + A^2 + B^2}{(A^2 + B^2) z^2 - 2Az + 1}.$$

La fonction $\alpha(z)$ présente un maximum pour la racine positive de l'équation

$$Az^2 + (A^2 + B^2 - 1)z - A = 0 \quad (6)$$

et ce maximum α_0 est égal à

$$\alpha_0 = \frac{z_0 + A}{z_0(1 - Az_0)} \quad (7)$$

où z_0 est cette racine à laquelle correspond la valeur x_0 de x . Faisons le changement de variable

$$x = x_0 + x' \quad \text{d'où} \quad z = \frac{z_0 + z'}{1 - z_0 z'}$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{[(A^2 + B^2)z_0^3 - 2Az_0 + 1]z'^2 + z_0^3 + 2Az_0 + A^2 + B^2}{[z_0^3 + 2Az_0 + A^2 + B^2]z'^2 + (A^2 + B^2)z_0^3 - 2Az_0 + 1} = \\ &= \frac{z'^2 + \alpha_0}{\alpha_0 z'^2 + 1} \end{aligned}$$

On voit ainsi que la courbe est symétrique par rapport à z' et donc

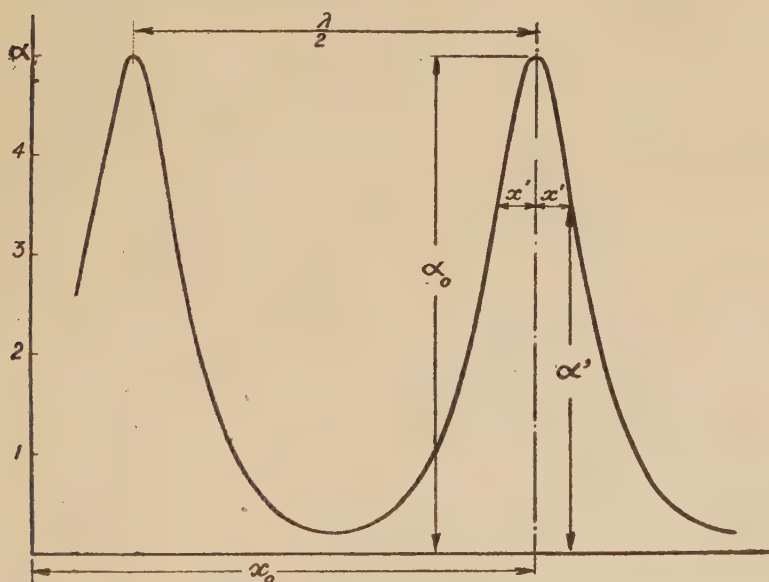


Fig. 4.

par rapport à x' . C'est ce que l'expérience vérifie; la courbe $\alpha(x)$ a la forme donnée par la figure 4. Voyons maintenant comment de

la connaissance de la courbe $\alpha(x)$ relevée expérimentalement, on peut déduire A et B, et par suite ε' et ε'' . x_0 étant connu, on calcule

$z_0 = \operatorname{tg} 2\pi \frac{x_0}{\lambda}$ et on a une première relation donnée par (6). Soit

d'autre part α' la déviation obtenue pour $x = x_0 \pm x'$. On a :

$$\alpha' = \frac{z'^2 + \alpha_0}{\alpha_0 z'^2 + 1} \quad \text{ou} \quad z' = \operatorname{tg} 2\pi \frac{x'}{\lambda}.$$

En posant $\alpha_0 = m\alpha'$, on aura

$$z'^2 \alpha_0^2 + (1 - m) \alpha_0 - m z'^2 = 0$$

équation d'où l'on tire α_0 .

On a en fin de compte le système

$$A z_0^2 + (A^2 + B^2 - 1) z_0 - A = 0$$

$$\alpha_0 = \frac{z_0 + A}{z_0(1 - \Lambda z_0)}$$

d'où l'on tire

$$A = \frac{(\alpha_0 - 1) z_0}{1 + \alpha_0 z_0^2}, \quad B = \sqrt{\alpha_0} \frac{1 + z_0^2}{1 + \alpha_0 z_0^2}.$$

De la valeur de A, on déduit celle de ε' , à l'aide de liquides de constantes diélectriques connues comme nous l'avons montré ci-

dessus. D'autre part, on a $\varepsilon''/\varepsilon' = \frac{B}{A - \varepsilon_0}$.

Très souvent, ε_0 est négligeable devant $\varepsilon'\varepsilon''$, et on a simplement

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{B}{A}.$$

Cas où l'on tient compte de la résistance de la ligne. — Dans certains cas, on ne peut plus négliger la résistance de la ligne et de l'appareil de mesure. Pour ce dernier, on peut comme nous le verrons au paragraphe suivant, le placer dans un circuit couplé aux fils de Lecher. D'autre part on peut avoir un ordre de grandeur de la résistance de la ligne pour les courants à très haute fréquence en appliquant les formules classiques d'effet de peau. Et on peut alors constater, lorsque la longueur d'onde n'est plus très grande par rapport à l'écart des fils, que cette valeur de résistance n'est pas suffisamment élevée pour expliquer l'étalement

de la courbe de résonance, la ligne étant ou court-circuitée à son extrémité arrière, ou ouverte ou encore fermée sur un condensateur contenant un diélectrique pratiquement parfait. On constate encore que cette courbe de résonance ne varie pas très sensiblement, autrement dit que la résistance de la ligne reste pratiquement constante, quand on fait varier la longueur des fils de une ou plusieurs demi-longueurs d'onde. Il faut introduire alors la résistance de rayonnement R' . Les calculs de cette grandeur dans le cas d'une longueur quelconque des fils sont très compliqués; pour fixer les idées, on peut se borner au cas où cette longueur l est égale à un nombre entier de $\lambda/2$. On trouve alors (24).

$$R' = 60 \left[\varepsilon + \text{Log} (2 ml) - \text{Ci} (2ml) - 2 \text{Ci} (mk) + \right. \\ \left. + \text{Ci} m (\sqrt{k^2 + l^2} + l) + \text{Ci} m (\sqrt{k^2 + l^2} - l) \right] \text{ ohms}$$

où ε est la constante d'Euler, $m = \frac{2\pi}{\lambda}$, $l = \text{multiple entier de } \frac{\lambda}{2}$,

k distance entre les fils et $\text{Ci} (x) = \int_{\infty}^x \frac{\cos x}{x} dx$.

Si on applique cette formule à un cas concret $\lambda = 17$ cm, $m \geq 2$ et $k = 1$ cm (valeurs correspondant à un de nos dispositifs expérimentaux), on voit que R' atteint quelques ohms et reste sensiblement constant quand l varie de une ou plusieurs demi-longueurs d'onde. Dans le cas considéré, k est très petit devant λ , et la formule ci-dessus se réduit très sensiblement à

$$R' = 120 \pi^2 \frac{k^2}{\lambda^2}$$

Le calcul ainsi fait ne peut pas prétendre à une grande précision car il ne tient pas compte du rayonnement des extrémités de la ligne, des perturbations créées par les variations de diamètre des fils et du fait que la f. e. m. introduite dans la ligne n'est pas localisée en un point comme nous l'avons supposé, mais répartie sur une certaine longueur. On peut cependant en conclure : d'abord, qu'il faut réduire au minimum l'écart des fils, ce que l'expérience confirme, et d'autre part qu'on peut approximativement tenir compte de la résistance de la ligne en supposant son effet équivalent à celui d'une résistance pure placée en série avec l'appareil indicateur de courant à l'extrémité des fils (fig. 5). Appli-

quons alors les équations (4) à ce système en supposant court-circuitée l'autre extrémité des fils :

$$\nu_o = e - ri_o$$

d'où

$$(e - ri_o) \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} - jz_o i_o \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} = 0$$

et en posant $c = \frac{r}{z_o}$ on en tire

$$|i_o|^2 = \frac{|e|^2}{c^2 + \operatorname{tg}^2 2\pi \frac{x}{\lambda}}$$

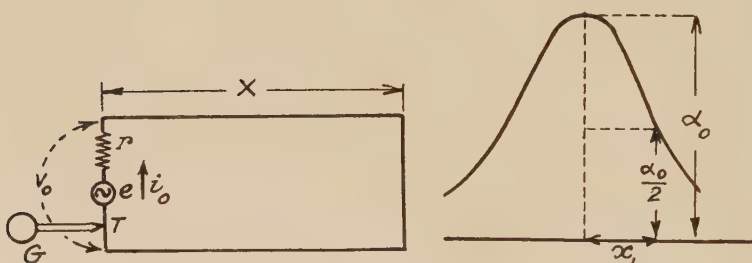


Fig. 5.

La courbe de résonance obtenue dans ce cas devra être symétrique, ce que l'expérience vérifie. Si on prend la demi-largeur x_1 de la courbe pour l'ordonnée moitié de l'ordonnée maxima, on aura

$$c = \operatorname{tg} 2\pi \frac{x_1}{\lambda}.$$

Ayant ainsi déterminé c , nous allons voir comment son introduction dans le cas où la ligne est fermée sur une capacité complexe modifie les équations de la courbe de résonance. Dans l'équation (5) qui a été notre point de départ dans le paragraphe précédent, à la place de ν_o nous écrirons $e - ri_o$ et nous obtiendrons

$$|i_o|^2 = \frac{|e|^2}{z_o^2} \frac{B^2 + (A + \operatorname{tg} y)^2}{(1 + Bc + A \operatorname{tg} y)^2 + (c \operatorname{tg} y + cA + B \operatorname{tg} y)^2}$$

c étant toujours petit, nous négligerons les termes en c^2 et nous aurons

$$|i_o|^2 = \frac{|e|^2}{z_o^2} \frac{z^2 + 2Az + A^2 + B^2}{(A^2 + B^2 + 2Bc)z^2 - 2Az + 1 + 2Bc}$$

on voit comme dans le paragraphe précédent que la fonction $\alpha(z)$ présente un maximum pour la racine positive de l'équation

$$Az^2 + (A^2 + B^2 - 1)z - A = 0$$

et que ce maximum α_0 est égal à

$$\alpha_0 = \frac{z_0 + A}{z_0[1 - Az_0 + 2Bc]}.$$

On verrait de même que cette courbe est symétrique par rapport à x et a la même forme que la courbe de la figure 4. Mais ici on ne peut plus obtenir des formules simples donnant les expressions de A et B en fonction de z_0 et α_0 . On procède alors par tâtonnements de la façon suivante : la valeur de $z' = \operatorname{tg} 2\pi \frac{x'}{\lambda}$ pour laquelle on

obtient une déviation $\alpha' = \frac{\alpha_0}{2}$ est donnée par la relation

$$z'^2 = \frac{z_0(z_0 + A)(1 - Az_0 + 2Bc)}{(z_0 + A)(z_0 + A + 2Bcz_0) - 2z_0^2(1 - Az_0)(1 - Az_0 + 2Bc)}.$$

Si $c = 0$, on a

$$z'^2 = \frac{z_0(z_0 + A)(1 - Az_0)}{(z_0 + A)^2 - 2z_0^2(1 - Az_0)^2}.$$

Or $1 - Az_0$ est toujours petit et son carré peut être négligé au dénominateur. On a donc très sensiblement

$$z'^2 = \frac{z_0(1 - Az_0)}{z_0 + A}.$$

Si $c \neq 0$, on a de même

$$z'^2 = \frac{z_0(1 - Az_0)}{z_0 + A} + \frac{2Bcz_0}{z_0 + A}$$

et en portant les valeurs de A et B en fonction de α_0

$$z'^2 = \frac{z_0(1 - Az_0)}{z_0 + A} + \frac{2c}{\sqrt{\alpha_0}}.$$

On prendra donc d'abord le z' (correspondant à l'ordonnée moitié) donné par la courbe expérimentale et on calculera α_0 comme si c était nul par les formules du paragraphe précédent. On prendra ensuite au lieu de z'^2 la valeur

$$z_1'^2 = z'^2 - \frac{2c}{\sqrt{\alpha_0}}.$$

De cette valeur de z'_1 , on déduira une nouvelle valeur de α_0 et ainsi de suite, jusqu'à une valeur invariable de α_0 . Cette valeur correspond à la courbe que l'on obtiendrait si la ligne avait une résistance nulle. Il suffira donc d'appliquer les formules établies plus haut pour trouver A et B.

Étant donné que l'hypothèse de départ ne saurait être rigoureuse, le calcul approché que nous venons de faire est très suffisant. Il ne saurait évidemment s'appliquer au cas où c serait grand.

Cas où l'appareil indicateur est remplacé dans un circuit couplé à la ligne de mesure. — Quand on utilise à l'extrémité des fils de Lecher un couple et un galvanomètre, il peut se produire des

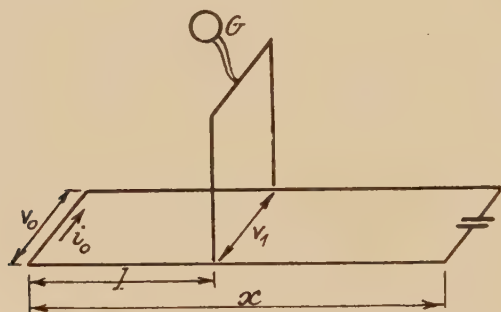


Fig. 6.

perturbations dues à la propagation des ondes le long des fils reliant les deux appareils. En touchant simplement un point de ces fils avec la main, on modifie la déviation donnée par le galvanomètre; lorsqu'il en est ainsi, les courbes de résonance sont asymétriques, présentent quelquefois deux maxima, etc. Il est souvent très difficile de faire disparaître ces perturbations, même en employant soit un thermoélément de très faible résistance, soit un thermoélément dont le fil de chauffe n'a pas de contact électrique avec le circuit du galvanomètre. C'est pour cela que nous avons utilisé le plus souvent un circuit auxiliaire comprenant l'appareil de mesure et couplé au premier. La position de couplage a une grosse influence sur la valeur des résultats comme nous allons le montrer.

Dans nos expériences, le circuit auxiliaire était constitué par un deuxième système de fils parallèles fermé à une extrémité sur

un couple et un galvanomètre, ouvert à l'autre extrémité et placé perpendiculairement à la ligne de mesure proprement dite (fig. 6). Les déviations du galvanomètre seront proportionnelles aux carrés des tensions v_1 . Nous allons établir l'expression de v_1^2 en fonction de l et de x et pour simplifier l'écriture nous supposerons nulle la résistance de la ligne, ce qui ne change en rien la valeur des résultats.

On a

$$v_1 = v_0 \cos y_l - jZ_0 i_0 \sin y_l \quad \text{en posant} \quad y_l = 2\pi \frac{l}{\lambda}.$$

Or on a vu que

$$Z_0 i_0 = jv_0 \frac{A - jB + \operatorname{tg} y}{1 - (A - jB) \operatorname{tg} y}$$

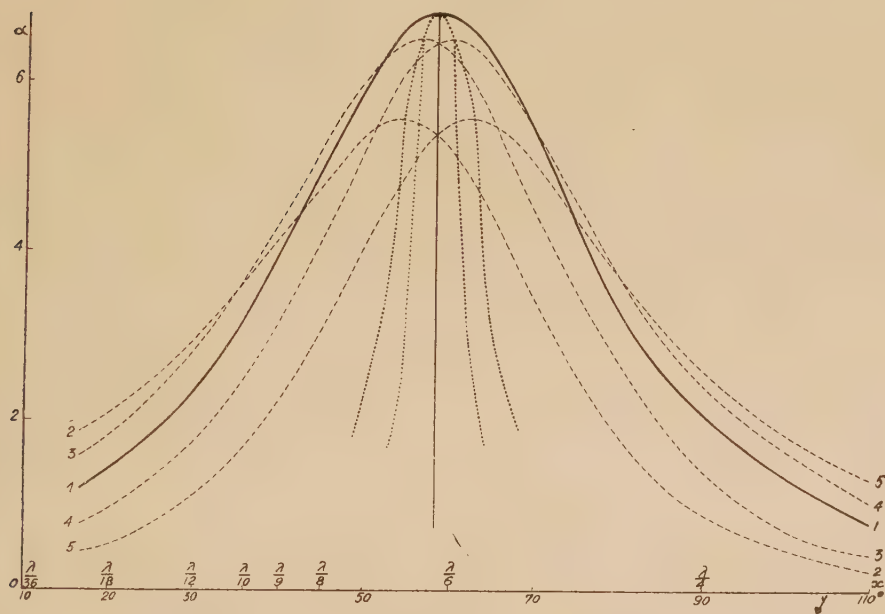


Fig. 7

on trouve donc

$$\begin{aligned} |v_1|^2 = & \frac{[\cos y_l - A \cos y_l \operatorname{tg} y + A \sin y_l + \operatorname{tg} y \sin y_l]^2 + \dots}{[1 - A \operatorname{tg} y]^2 + B^2 \operatorname{tg}^2 y} \\ & \dots + B^2 [\operatorname{tg} y \cos y_l - \sin y_l]^2. \end{aligned}$$

Si $l = \frac{\lambda}{4} + k \frac{\lambda}{2}$, on a

$$|v_1|^2 = |v_0|^2 \frac{\operatorname{tg}^2 y + 2A \operatorname{tg} y + A^2 + B^2}{(A^2 + B^2) \operatorname{tg}^2 y - 2A \operatorname{tg} y + 1}.$$

On trouve la même courbe symétrique que lorsque l'appareil indicateur de courant est à une extrémité de la ligne. Lorsque l n'est pas égal à $\frac{\lambda}{4} + k \frac{\lambda}{2}$, on peut voir que la courbe n'est pas symétrique et que le maximum est déplacé. Au lieu de faire une longue discussion, nous avons tracé cinq courbes sur la figure 7. Nous avons supposé une capacité telle que $A = 1$ et $B = 1$ et les courbes 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent respectivement à $y_l = \frac{\pi}{2}$

(trait plein), $y_l = \frac{\pi}{3}$, $y_l = \frac{5\pi}{12}$, $y_l = \frac{7\pi}{12}$, $y_l = \frac{2\pi}{3}$. Les courbes en ponctué indiquent le lieu des sommets et le lieu des milieux des cordes horizontales. On voit que la seule position correcte est celle qui correspond à $y_l = \frac{\pi}{2}$ et il faut s'en approcher le plus possible. Il est difficile de trouver a priori cette position de couplage; on la recherche par tâtonnements, la forme de la courbe relevée indiquant dans quel sens il faut déplacer le circuit auxiliaire. En même temps que la courbe se rapproche de la forme symétrique, la théorie montre que le maximum de la déviation doit croître. L'expérience confirme entièrement ces résultats.

2° Dispositifs expérimentaux.

Les résultats théoriques exposés ci-dessus sont basés sur un certain nombre d'hypothèses; avant de montrer comment l'expérience a vérifié leur légitimité, nous allons décrire les dispositifs de mesure.

Émetteurs. — Au-dessus de 40 centimètres, la longueur des ondes que nous avons utilisées pouvait varier d'une façon con-

tinue; au-dessous nous disposons seulement d'ondes de 17 centimètres et 28 centimètres environ.

Pour $\lambda = 17$ centimètres, l'émetteur était un oscillateur Pierret utilisant une triode TMC Métal (fig. 8). Les tensions appliquées sont de + 240 volts pour la grille et de — 40 volts environ pour la plaque. Ces électrodes sont réunies à deux tiges métalliques sur lesquelles peuvent coulisser deux disques D et D' dont le diamètre est d'environ 9 centimètres. Sur le fil de retour de plaque

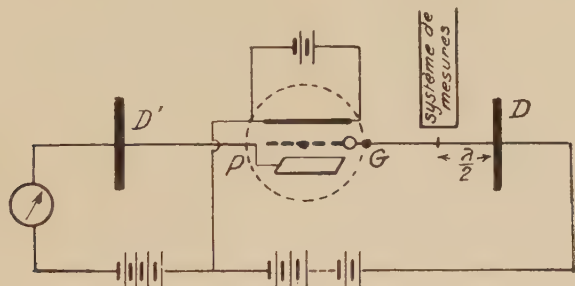


Fig. 8.

se trouve un milliampèremètre assez sensible (1 mA pour la déviation totale). La triode étant allumée, on règle les disques de manière à avoir le courant maximum au milliampèremètre. La position du disque D' est assez floue, il y a certaines positions à éviter. Au contraire celle du disque D est précise; les positions possibles de D sont réparties le long de la tige à une distance de $\frac{\lambda}{2}$ et correspondant à des nœuds de potentiel. Le système de mesure sera couplé à la tige comme l'indique la figure 8 et près d'un de ces nœuds de potentiel qui sont en même temps des ventres d'intensité.

En augmentant le chauffage du filament, on augmente l'énergie émise, mais on réduit considérablement la vie de la lampe. La longueur d'onde est indépendante de la position des disques et variable dans des limites extrêmement étroites quand on fait varier les tensions de chauffage, de la grille ou de la plaque.

Pour $\lambda = 28$ centimètres, le montage est identiquement le même avec des disques un peu plus grands et une triode TM Fotos bleue alimentée avec les mêmes tensions que ci-dessus. La tension de

chauffage est assez critique. Le fonctionnement de l'oscillateur semble identique au précédent et il n'est pas possible de faire varier sensiblement la longueur d'onde émise.

Pour les longueurs d'onde supérieures à 40 centimètres, nous avons utilisé un oscillateur Barkhausen dont le montage est identique aux précédents, mais dont le fonctionnement est différent. Au début de la gamme, cet oscillateur comportait une triode TM Métal ordinaire avec des tensions grille allant jusqu'à plus de 400 volts et des tensions plaque jusqu'à 20 volts; la longueur d'onde minima ainsi atteinte est légèrement inférieure à 40 centimètres; en diminuant le tension grille et la valeur absolue de

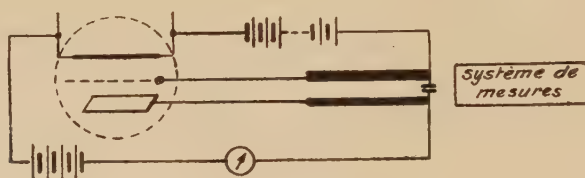


Fig. 9.

la tension plaque, la longueur d'onde augmente et peut atteindre 70 à 80 centimètres. On recouvre largement la partie supérieure de cette gamme en utilisant des triodes E52 Radiotechnique ou des petites triodes d'émission Fotos. La longueur d'onde croît en effet avec le diamètre des plaques des triodes. Les disques D et D' doivent être plus grands et leur position assez précise si l'on veut avoir le maximum d'énergie. Par opposition avec les oscillateurs Pierret, la longueur d'onde est fonction de la tension des électrodes et varie peu quand on déplace les disques. Il est vrai que ces derniers ne peuvent être déplacés que dans d'étroites limites; en dehors, les oscillations cessent.

Pour les longueurs d'onde supérieures à 90 centimètres, le montage utilisé était celui donné par la figure 9. La capacité placée à l'extrémité des fils de plaque et de grille forme pratiquement court-circuit pour les ondes de très haute fréquence. Il faut prendre des triodes dont les plaques ont un grand diamètre (Triodes E4 ou petites lampes d'émission). A l'aide d'un système à trombone on peut faire varier la longueur des fils de Lecher dont l'un est relié à la grille et l'autre à la plaque. On fait ainsi

varier la longueur d'onde et il en est de même quand on couple fortement à ces fils un autre système de fils de Lecher comme par exemple le système de mesure. C'est ce qui explique que dans cette gamme de longueurs d'onde les mesures sont difficiles quand on a affaire à des liquides absorbants. Avec de tels oscillateurs, on atteint facilement des longueurs d'onde de 150 centimètres. Tout récemment on a mis en vente des triodes de très petites dimensions qui permettent de réaliser plus commodément cette gamme avec le montage normal d'oscillateur.

Au-dessus, on utilise des oscillateurs ordinaires. Pour les ondes les plus courtes (de 150 à 200 cm.), on utilise des triodes TMC Métal à cornes montées symétriquement (oscillateur Mesny) en réduisant autant que possible les capacités parasites qui empêcheraient de descendre assez bas. Il faut aussi utiliser des tensions assez fortes sur la plaque (de 400 à 500 volts). Au-dessus de 2 mètres de longueur d'onde, il n'y a aucune difficulté spéciale pour monter les oscillateurs.

Systèmes de mesure. — Une des principales préoccupations dans la construction des systèmes de mesure a été d'éviter la présence de plaques ou de tiges métalliques qui auraient pu produire des réflexions parasites ou créer des circuits résonnants.

Un système utilisé est représenté schématiquement sur la figure 10. Deux tubes creux t et t' en cuivre rouge sont fixés à une planchette d'ébonite A elle-même liée rigidement à un bâti B en bois; dans les tubes t et t' peuvent coulisser deux fils de cuivre l et l' . Ces fils sont liés rigidement à une pièce d'ébonite F fixée à un bloc d'ébonite E. Ce bloc est percé de deux trous circulaires et peut ainsi coulisser le long de deux tubes D et D' en bakélite liés rigidement au bâti B par deux montants en ébonite C et C'. C'est sur le bloc E que l'on agit pour faire varier la longueur des fils l et l' engagée dans les tubes t et t' . Un index I qui se déplace le long d'une règle graduée permet de mesurer les déplacements. Les fils l et l' sont percés de deux petits trous o et o' dans lesquels viendront se placer les extrémités du condensateur de mesure.

Dans l'appareil destiné aux longueurs d'onde comprises entre

50 et 150 centimètres environ, le diamètre des fils était de 2 millimètres, le diamètre extérieur des tubes t et t' de 4 millimètres et la distance de leurs axes de 20 millimètres. Le déplacement du bloc E était produit à l'aide d'un fil fixé à ses extrémités sur E , passant sur les deux poulies P et P' et enroulé sur l'axe G dont le mouvement de rotation était commandé par le bouton H .

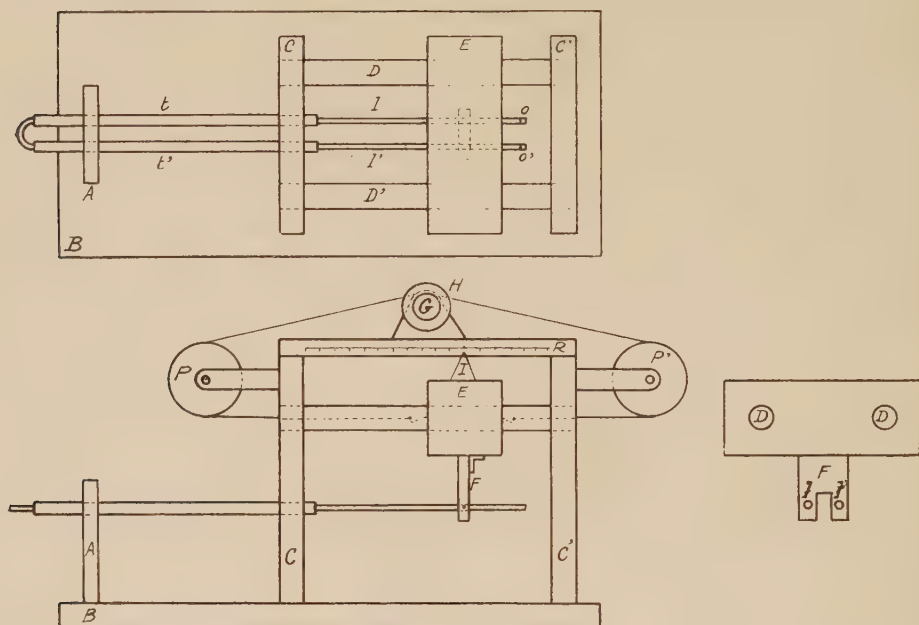


Fig. 10.

Dans l'appareil destiné aux longueurs d'onde comprises entre 1 et 6 mètres, le diamètre des fils était de 4 millimètres, le diamètre extérieur des tubes t et t' de 6 millimètres et la distance de leurs axes de 3 centimètres. Le déplacement des fils l et l' était obtenu par un système analogue au précédent.

Enfin l'appareil destiné aux longueurs d'onde de 17, 28, et 40 centimètres environ était de dimensions beaucoup plus réduites : les fils de diamètre 1 millimètre coulevaient dans des tubes de diamètre extérieur 1,5 millimètres, l'écart des axes étant de 10 millimètres. Les déplacements du bloc E doivent être faits et lus avec plus de précision que dans les appareils ci-dessus. Aussi le mouvement de E est commandé par une vis en ébonite traversant E qui forme écrou (fig. 11). Le pas de cette vis étant connu,

la mesure de la rotation sur un cadran gradué permet de mesurer des fractions très petites de longueur.

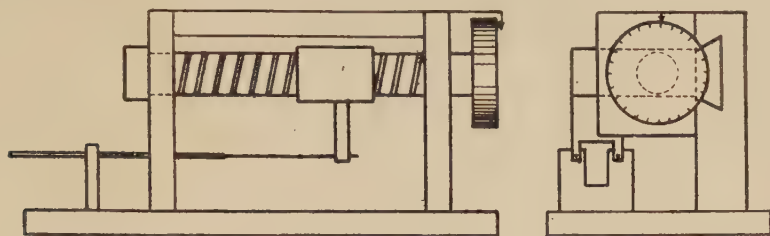


Fig. 11.

Le circuit auxiliaire est constitué de même par deux tubes dans lesquels peuvent coulisser deux fils (fig. 12). Le système est ouvert à une extrémité et fermé à l'autre sur un thermo-élément relié à

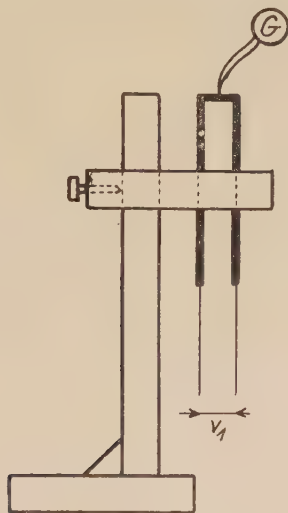


Fig. 12.

un galvanomètre. On peut ainsi régler la longueur de la ligne pour que, étant donnée une tension v_1 à une extrémité on ait un maximum de courant dans le thermo-élément; ceci a lieu approximativement lorsque la longueur l de cette ligne est telle que

$$l = \frac{\lambda}{4} + K \frac{\lambda}{2} \text{ où } K \text{ est un nombre entier. L'ensemble peut se}$$

déplacer le long d'une tige support en bois de manière à faire varier le couplage avec la ligne de mesure.

Nous avons utilisé des thermo-éléments de la Cambridge C° placés dans le vide et dont la résistance variait de 1 à 20 ohms environ. Le galvanomètre était un Hartmann et Braun de bonne sensibilité. Comme il était très stable, nous avons accru sa sensibi-

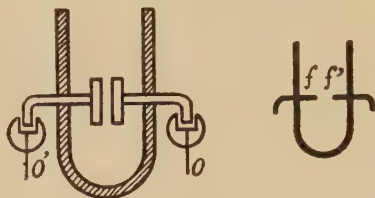


Fig. 13.

lité en lisant les déviations du spot sur une échelle éloignée de 4 à 5 mètres du galvanomètre. Ce dernier peut être shunté car dans une mesure avec un liquide absorbant, l'intensité qui passe dans le thermo-élément varie dans de larges limites. On peut aussi admettre que les déviations du galvanomètre sont proportionnelles aux carrés de ces intensités comme cela a lieu pour les fréquences moins élevées.

Enfin les liquides à mesurer étaient placés dans de petites capacités constituées par deux petites lames de cuivre ou de platine fixées (fig. 13) dans un petit tube de verre. Les extrémités du condensateur venaient se placer dans les petites cavités o et o' percées dans les fils l et l' . Une goutte de mercure assurait le contact. Nous disposions pour nos mesures de plusieurs condensateurs dont les dimensions et les écarts des lames étaient variables suivant la longueur d'onde utilisée et aussi suivant la constante diélectrique des liquides étudiés. Dans certains cas les plaques étaient supprimées et la capacité était réduite à celle des fils f et f' .

Conduite d'une mesure. — L'oscillateur est allumé bien avant d'entreprendre une mesure afin que la puissance et la longueur d'onde émise soient bien stables. Cette dernière condition est d'autant plus importante que l'on effectue une mesure sur un internœud de rang plus élevé. Il n'est pas possible de faire une mesure sur le premier internœud, d'abord à cause de la construction du système de mesure, ensuite à cause des perturbations des bouts

qui fausseraient les résultats. On fait souvent les mesures sur le troisième ou le quatrième internœud; si au cours d'une mesure la longueur d'onde varie, on voit que le déplacement de l'internœud croît à mesure que le rang croît et il peut en résulter des erreurs importantes. Ceci posé, on met en place le condensateur plein de liquide à étudier et on règle les couplages de l'oscillateur et de la ligne de mesure, et de cette dernière et du circuit auxiliaire pour avoir une déviation maxima convenable. On relève une « courbe de résonance » donnant les déviations du galvanomètre en fonction des déplacements de E. Si cette courbe est asymétrique, on déplace dans le sens convenable suivant la forme obtenue (voir fig. 7) le circuit auxiliaire jusqu'à ce que l'on obtienne une courbe symétrique. On note la position du maximum (qui donnera la valeur de x_0) et la demi-largeur x' de la courbe pour l'ordonnée moitié de l'ordonnée maxima. Ceci fait, on remplit le condensateur avec des liquides étalons, c'est-à-dire dont la constante diélectrique pour la longueur d'onde envisagée est connue et dont l'absorption est négligeable et on note les positions correspondant au maximum de déviation du galvanomètre. Enfin on remplace le condensateur par un court-circuit et on note les positions A et A' correspondant toujours à la déviation maxima du galvanomètre. La distance AA' donne $\frac{\lambda}{2}$. On relève enfin une courbe de résonance avec le court-circuit aux environs de A ou A' qui donne comme nous l'avons montré c. On a ainsi tous les éléments pour déterminer ε' et ε'' suivant le processus indiqué dans les pages précédentes.

3^o Vérification expérimentale de la validité des hypothèses faites ci-dessus.

Cette vérification a été faite de trois manières différentes :

1^o *Forme de la courbe de résonance.* — Les calculs que nous avons faits ci-dessus n'ont qu'un sens que si l'équation de la courbe de résonance est bien celle que nous avons établie. On peut vérifier qu'il en est bien ainsi de la façon suivante : de la courbe relevée expérimentalement on déduit comme nous l'avons indiqué les valeurs de A et de B connaissant la valeur de c déterminée par une autre courbe. On porte ensuite ces valeurs dans l'équation

$$\delta = K \frac{z^2 + 2Az + A^2 + B^2}{(A^2 + B^2 + 2Bc)z^2 - 2Az + 1 + 2Bc}$$

et on compare la courbe ainsi trouvée à la courbe expérimentale.

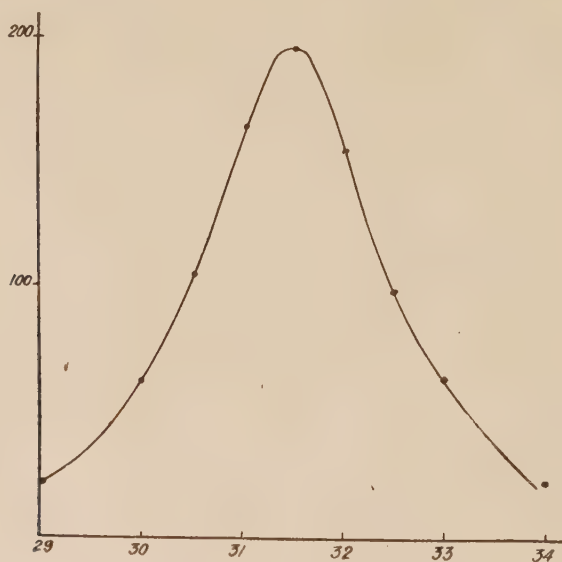


Fig. 14.

Les figures 14 et 15 représentent deux courbes ainsi tracées d'après des mesures effectuées sur l'alcool propylique. En ordonnées sont portées les déviations du galvanomètre et en abscisses les lectures

en centimètres repérant la variation de longueur des fils comptées à partir d'une origine arbitraire. Pour la figure 14 relative à une mesure effectuée sur $\lambda = 17,5$ cm. on a

$$x_0 = 1,63 \text{ cm.} \quad z_0 = 0,663, \quad x' = 1,075 \text{ cm.} \quad z' = 0,407$$

$$A = 0,906 \quad B = 0,937.$$

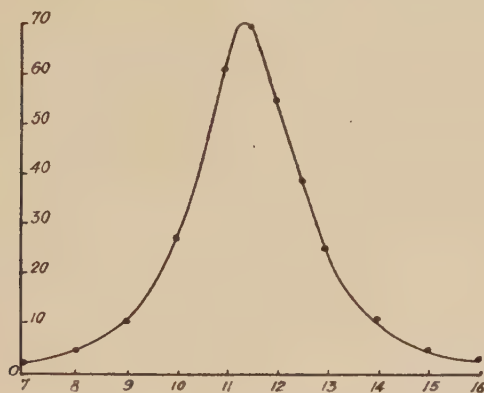


Fig. 15.

Pour la figure 15 relative à une mesure effectuée sur $\lambda = 28,1$ centimètres on a

$$x_0 = 1,10 \text{ cm.} \quad z_0 = 0,251, \quad x' = 1,16 \text{ cm.} \quad z' = 0,266$$

$$A = 1,87 \quad B = 2,06.$$

On voit que les points se placent d'une manière très satisfaisante sur la courbe théorique. Les deux exemples cités correspondent à des mesures particulièrement difficiles, par suite de la fréquence très élevée et aussi de la grande absorption de l'alcool. Les vérifications faites sur des longueurs d'onde plus grandes sont encore plus satisfaisantes.

2° *Résultats obtenus avec des condensateurs différents.* — La figure 16 reproduit les résultats des mesures effectuées toujours sur l'alcool propylique, mais avec deux capacités différentes sur une longueur d'onde de 42,7 cm. Voici les valeurs correspondantes :

Condensateur n° 1 (courbe n° 1).

$$\begin{array}{llll} x_0 = 2,40 \text{ cm.} & z_0 = 0,368 & x' = 2,075 \text{ cm.} & z' = 0,281 \\ \delta_0 = 0,07 & \delta' = 0,36 & A = 1,55 & B = 1,49 \end{array}$$

Condensateur n° 2 (courbe n° 2).

$$\begin{array}{llll} x_0 = 8,86 \text{ cm.} & z_0 = 3,65 & x' = 1,455 \text{ cm.} & z' = 0,217 \\ \delta_0 = 0,0584 & \delta' = 0,0292 & A = 0,263 & B = 0,203 \end{array}$$

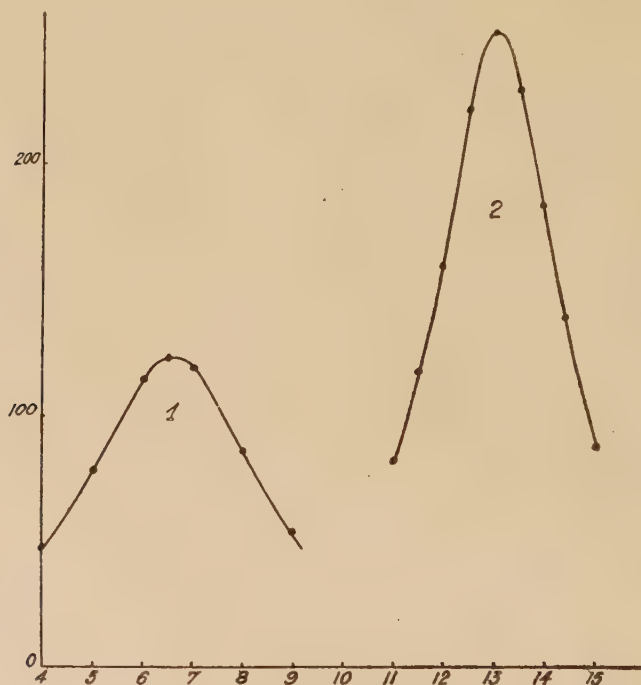


Fig. 16.

On déduit de ces résultats les valeurs correspondantes de ε' et ε'' qui sont :

	Cond. n° 1	Cond. n° 2
ε'	7,35	7,40
$\varepsilon''/\varepsilon'$	1,00	0,98

On voit que les nombres obtenus concordent parfaitement dans la limite des erreurs d'expérience. Nous avons reproduit l'exemple ci-dessus afin que l'on puisse bien se rendre compte des conditions très différentes dans lesquelles sont exécutées les deux mesures;

nous avons eu l'occasion de faire des vérifications analogues dans un très grand nombre de cas. On trouvera plus loin un exemple semblable à celui qui vient d'être cité, le liquide étudié étant une solution à N/10 de KCl dans l'eau.

Nous avons été conduit pour des recherches qui ne font pas l'objet de ce travail à étudier la dispersion de liquides pour des températures différentes de la température ordinaire. Les condensateurs utilisés comportaient deux tubes de verre concentriques soudés, l'intervalle entre les deux tubes étant vidé; c'étaient des sortes de tubes de Dewar sans métallisation. Souvent un enroulement conducteur extérieur parcouru par un courant convenable permettait de maintenir constante la température du liquide. Enfin les dimensions de ces capacités nous ont conduit quelquefois à augmenter sensiblement l'écart des fils de mesure. Dans tous ces cas, où notamment la valeur de ∂_0 était particulièrement grande, nous avons effectué à titre de contrôle de nos essais, une mesure à la température ordinaire sur l'alcool propylique. Les valeurs trouvées pour ε' et ε'' se sont toujours très convenablement placées sur les courbes déjà obtenues.

On peut donc en déduire que dans la limite des erreurs d'expérience les chiffres obtenus sont corrects, une erreur systématique ne pouvant avoir le même effet dans des conditions si différentes.

3° *Mesures effectuées sur des électrolytes.* — Nous avons effectué quelques mesures sur des solutions aqueuses de KCl. Avant d'examiner les résultats obtenus, voyons comment la méthode permet de mesurer la conductivité aux fréquences envisagées.

Soit un condensateur dont les capacités résiduelle et active sont comme plus haut représentées par γ_0 et γ et remplissons-le d'un liquide de constante diélectrique ε et de conductivité σ . On obtient ainsi une capacité complexe Γ_1 constituée par la capacité $\Gamma = \gamma_0 + \varepsilon\gamma$ en parallèle avec la résistance r de l'électrolyte et on a

$$j\Gamma_1\omega = j\Gamma\omega + \frac{1}{r}$$

d'où

$$Z_0\Gamma_1\omega = Z_0\Gamma\omega - j\frac{Z_0}{r}$$

on tire donc $B = \frac{Z_0}{r}$

Or on a la relation suivante, facile à vérifier dans le cas d'un condensateur plan, mais valable quelle que soit la forme du condensateur

$$4\pi\sigma\gamma = \frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$$

r étant exprimé en ohms, γ en farads et σ en $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2$. On en tire enfin $B = 60 \sigma \delta \lambda$

où λ , longueur d'onde avec laquelle est effectuée la mesure, est exprimée en centimètres. Nous avons vu comment à l'aide de liquides de constantes connues on déterminait δ et comment de la courbe de résonance on déduisait B ; on peut donc calculer σ d'après la relation précédente.

Ici, les liquides étalons étaient l'acétone et l'eau; les résultats obtenus ont été les suivants :

SOLUTIONS	TEMPÉRATURE	λ	σ DONNÉE PAR NOS MESURES	σ TIRÉE DES TABLES DE KOLRAUSCH
KCL N/10	20°	45,7 cm.	0,0118	0,01167
KCL N/10	23°	80 —	0,0124 (1)	0,0124
KCL N/19	10°	105 —	0,0114	0,0116
KCL N/50	id.	id.	0,00245	0,0023
KCL N/100	id.	id.	0,00125	0,0013

Les mesures marquées (1) et (2) ont été faites avec deux condensateurs différents, les chiffres donnés par l'expérience étant les suivants :

$$\begin{array}{llll} (1) & x_0 = 1,55 \text{ cm.} & x' = 1,44 \text{ cm.} & \delta = 0,066 \quad \delta_0 = 0,2 \\ (2) & x_0 = 3,35 & x' = 2,40 & \delta = 0,0298 \quad \delta_0 = 0,16 \end{array}$$

On voit qu'aux erreurs d'expérience près les valeurs de σ calculées concordent très bien avec celles tirées des tables. On peut évidemment faire l'objection que ces dernières ont été obtenues pour des courants à basse-fréquence et que les valeurs de σ peuvent être différentes pour les courants de fréquence hertzienne. Il est exact que les mesures ci-dessus peuvent être considérées comme donnant les valeurs de σ aux fréquences envisagées plutôt

qu'une vérification de la méthode utilisée. Cependant le bon accord obtenu ainsi que la constance de σ (dans la limite de précision des mesures) ne laissent aucun doute sur l'exactitude de la méthode.

4^o Liquides étalons.

La méthode repose essentiellement sur la connaissance de la constante diélectrique de liquides que nous appelons liquides étalons. Cette constante peut être déterminée à une fréquence relativement basse à condition que les liquides ne soient pas dispersifs dans le domaine considéré; il faut s'assurer avec soin de cette

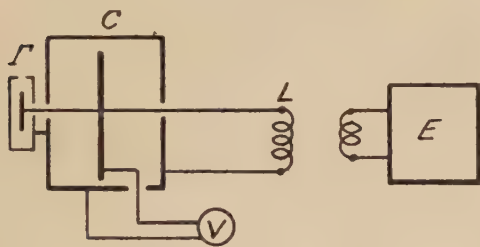


Fig. 17.

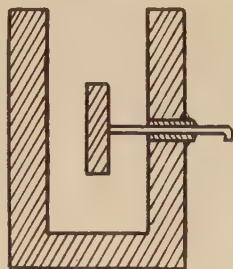


Fig. 18.

dernière condition, ou dans le cas contraire, modifier en conséquence les valeurs comme nous le verrons plus loin.

Les liquides étalons que nous avons employés sont des mélanges de benzène et d'acétone déjà utilisés par Drude (1) et d'autres expérimentateurs. On obtient ainsi des liquides dont les valeurs de la constante diélectrique s'échelonnent de 2,28 à 22 environ, gamme suffisante pour les recherches envisagées ici.

a) Ces valeurs ont été déterminées à des fréquences relativement basses de la façon suivante. Un circuit oscillant constitué par une inductance L et un condensateur variable C étalonné est couplé lâchement à un émetteur E donnant la fréquence désirée. Un voltmètre à lampes V permettant de repérer la valeur de la tension aux bornes de C est branché en parallèle aux bornes de cette dernière (fig. 17). Enfin le condensateur Γ destiné à recevoir le liquide est constitué comme l'indique la figure 18. L'armature interne est à peu près complètement entourée par l'armature

externe, l'isolement étant assuré par un petit tube de quartz et un mélange de silicate de soude et d'amiante pour obtenir l'étanchéité. Les fils de connexion entre les deux capacités sont extrêmement courts de sorte que leur self-induction peut être négligée. Lorsqu'on met en place le condensateur Γ , on met en parallèle sur la capacité C une capacité parasite γ_0 et une capacité active γ , cette dernière étant modifiée par l'introduction du liquide dans le condensateur. Par la construction même de ce dernier, on voit que si le liquide introduit a pour constante diélectrique ε , la capacité mise en parallèle sur C a pour valeur $\gamma_0 + \varepsilon\gamma$. Supposons donc le condensateur Γ vide en place et par la variation de C , accordons le circuit oscillant sur la fréquence de E . Cet accord est obtenu lorsque la déviation donnée par V est maximum. Remplissons maintenant Γ avec un liquide de constante diélectrique connue ε_1 ; pour rétablir l'accord, il faut diminuer C de la valeur $\Delta_1 C = \varepsilon_1 \gamma$. Enfin si on remplit le condensateur avec le liquide de constante inconnue ε , il faut toujours pour rétablir l'accord, diminuer C de la valeur $\Delta C = \varepsilon \gamma$ et on a

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{\Delta C}{\Delta_1 C}.$$

Nous avons utilisé le benzène dont la constante diélectrique a été bien déterminée et trouvée égale à 2,282 pour $t = 20^\circ$ (13).

ε_1 étant connu, il ne reste plus qu'à lire $\Delta_1 C$ et ΔC sur la courbe d'étalonnage de C . Nous avons utilisé une capacité dont nous avons vérifié la linéarité de variation de capacité en fonction de l'angle de rotation des lames mobiles. Il suffisait donc au lieu de ΔC et $\Delta_1 C$ de prendre les différences correspondantes des graduations.

Les mesures ont été effectuées sur $\lambda = 200$ mètres environ. Moyennant les précautions normalement prises dans ce genre de mesures, la précision peut atteindre facilement 1/200; elle est suffisante pour nos recherches. L'avantage essentiel du dispositif est la rapidité d'exécution des mesures; il est indispensable que l'on puisse vérifier souvent la valeur de la constante diélectrique des liquides étalons et l'utilisation d'un dispositif plus précis nous eût pris beaucoup plus de temps sans avantage appréciable dans notre cas particulier.

b) Il faut vérifier que les valeurs ainsi obtenues sont correctes aux fréquences envisagées. Pour cela, nous avons utilisé la première méthode de Drude dont nous avons plus haut rappelé le principe. Les fils le long desquels peut glisser un disque D sont tendus à travers une cuve C (fig. 19). Quand la cuve est vide, on détermine la longueur d'onde λ dans l'air; quand elle est pleine du liquide de constante diélectrique ε , on détermine la longueur d'onde λ_1 dans ce liquide et on a $\varepsilon = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2$.



Fig. 19.

Tant qu'on a affaire à des liquides non absorbants, les mesures n'offrent pas de difficultés; les différents internœuds qu'on mesure dans le liquide sont égaux. On n'a ainsi aucune peine à vérifier que jusqu'à 50 centimètres de longueur d'onde, les valeurs des constantes diélectriques des solutions d'acétone et de benzène obtenues pour des fréquences plus basses sont encore valables. Pour des longueurs d'onde plus courtes, il n'en est plus ainsi; la détermination des nœuds de potentiel devient plus difficile par suite de l'aplatissement des courbes de résonance; les internœuds diffèrent légèrement entre eux, les valeurs trouvées ne sont plus tout à fait constantes quand on modifie par exemple la longueur des fils en avant de la cuve. Il est évident que les réflexions des ondes sur les surfaces séparant les diélectriques jouent un rôle perturbateur notable et enfin que la méthode est difficilement applicable dans ce cas.

c) Nous avons alors utilisé la deuxième méthode de Drude pour déterminer les constantes diélectriques des solutions à 5, 10 et 20 % en volumes d'acétone et de benzène dont nous nous sommes servis pour les longueurs d'onde de 17, 28 et 40 centimètres environ. Nous avons vérifié auparavant que l'éther éthylique anhydre ne présentait aucune dispersion pour ces ondes, autrement dit par la première méthode de Drude, nous avons trouvé

pour $\lambda = 17$ centimètres environ, la même valeur de la constante diélectrique que pour $\lambda = 200$ mètres environ.

Ceci posé, nous avons relevé dans le dispositif utilisé pour la deuxième méthode de Drude les positions de résonance pour un

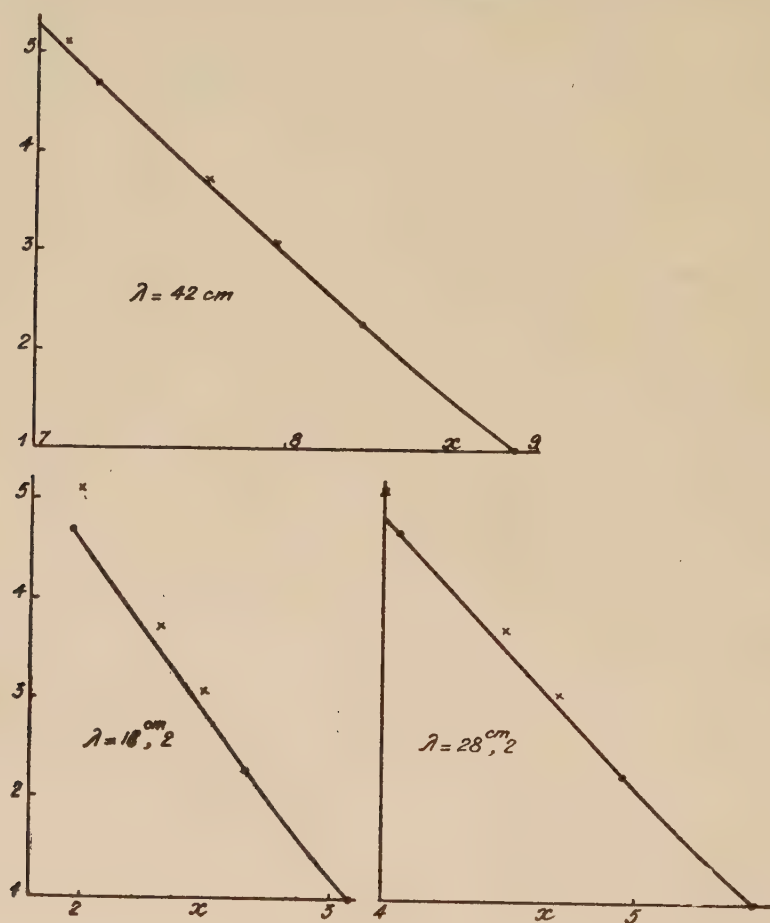


Fig. 20.

pétit condensateur successivement vide et rempli de benzène, d'éther et des solutions d'acétone-benzène dont les constantes statiques sont respectivement 2,28; 4,69; 3,07; 3,72; 5,40. La figure 20 montre comment les points obtenus se répartissent. On voit très nettement que les valeurs de la constante statique prises pour les solutions d'acétone-benzène aux longueurs d'onde considérées sont trop grandes. Autrement dit, dans ce domaine, ces

solutions dispersent. Il est facile de déduire les valeurs des constantes diélectriques vraies par simple lecture sur les courbes, les corrections dues à l'absorption étant négligeables. On trouve les résultats suivants :

SOLUTIONS	CONSTANTES DIÉLECTRIQUES			
	$\lambda = 18,2 \text{ cm}$	$\lambda = 28,2 \text{ cm}$	$\lambda = 42 \text{ cm}$	$\lambda = 200 \text{ cm}$
5 % acétone-benzène	2,89	2,94	3,03	3,07
10 % —	3,44	3,50	3,63	3,72
20 % —	4,56	4,82	4,96	5,10

Il faudra tenir compte des valeurs ainsi obtenues si l'on ne veut pas masquer en partie la dispersion des liquides pour l'étude desquels des solutions sont utilisées.

III. — DISPERSION DE L'ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL

Avec la méthode que nous venons de décrire, nous avons d'abord effectué des mesures sur l'alcool propylique normal; elles ont été faites à la température ordinaire (18-20°); aucune précaution spéciale n'avait été prise pour assurer la constance de cette température, cependant les conditions ont été telles que l'écart maximum n'a pas dépassé 2°.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

LONGUEUR D'ONDE	ϵ'	ϵ''/ϵ'	LONGUEUR D'ONDE	ϵ'	ϵ''/ϵ'
17,5 cm	3,4	0,97	75 cm	11,2	0,72
17,7	4,1	0,93	86	12,15	0,62
28,1	4,7	1,10	97	13,5	0,57
28,1	5,2	1,07	113	14,8	0,52
42,7	7,4	1,00	188	16,8	0,33
45	7,2	1,01	200	17,1	0,30
55	9,01	0,90	330	18,7	0,20
61,7	10,05	0,81	598	19,0	0,09

Confrontation des résultats avec les théories.

A) *Théorie de Drude*. — Drude avait fait pour la dispersion anormale dans le domaine hertzien une théorie analogue à celle du même phénomène dans le domaine optique. Il émettait l'hypothèse d'une fréquence d'oscillation de la molécule (dont le carré est posé égal à B) et dont le coefficient d'amortissement A était très grand. Dans ces conditions, on a

$$n^2 (1 - i\kappa)^2 = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_h}{1 + iA\omega - B\omega^2}.$$

Puisque A est supposé très grand, on peut négliger $B\omega^2$ devant $A\omega$ et on a finalement, en posant $\epsilon_h = \epsilon_4 - \epsilon_0$,

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_4 - \epsilon_0}{1 + A^2\omega^2} \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_4 - \epsilon_0) A\omega}{1 + A^2\omega^2}.$$

B) *Théorie de Debye.* — Pour expliquer notamment les variations de la constante diélectrique en fonction de la température, Debye (15) a émis l'hypothèse de l'existence pour certains liquides d'un moment électrique permanent μ de la molécule, autrement dit de dipôles électriques permanents. Ces liquides sont dits polaires et présentent le phénomène de la dispersion anormale.

Ces dipôles tendent à se distribuer uniformément dans toutes les directions, mais si le liquide est placé dans un champ électrique constant, ce dernier exerce sur les dipôles une action directrice et il s'établit un équilibre statique. Il y a création dans le liquide d'un moment électrique moyen et Debye a introduit la notion de temps de relaxation τ de la molécule polaire : c'est le temps au bout duquel le moment diminue dans le rapport $1/e$ quand on supprime le champ. On a

$$\tau = \frac{\zeta}{2kT}$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue et ζ le coefficient de frottement défini par

$$\mathcal{M} = \zeta\Omega$$

où $\mathcal{M}$ est le moment mécanique produit par le champ et Ω la vitesse angulaire de rotation des molécules. En supposant des molécules sphériques de rayon a et en appliquant la loi de Stokes, on a en fin de compte

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

où η est le coefficient de viscosité.

Dans le cas d'un champ alternatif de fréquence $\omega/2\pi$, Debye a montré que le moment moyen d'une molécule pouvait s'écrire sous la forme

$$\overline{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \frac{F}{1 + j\omega\tau}$$

où j est toujours le symbole $\sqrt{-1}$ et F l'expression du champ interne agissant sur cette molécule. La notation complexe signifie simplement qu'il existe une certaine différence de phase entre ce champ et le moment. Il faut ajouter à cette expression la valeur due à la polarisation induite (électronique et atomique) et on a finalement

$$\frac{\bar{m}}{F} = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau}.$$

Pour passer de $\frac{\bar{m}}{F}$ à l'expression de la constante diélectrique, il faut faire intervenir la relation de Clausius-Mosotti qui s'écrit

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \frac{m}{F}$$

où n est le nombre de molécules par unité de volume.

Si $\omega = 0$, on a la constante statique ε_1 , $\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} = \frac{4\pi}{3} n \frac{\mu^2}{3kT}.$

Si $\omega = \infty$, on a la constante optique ε_0 , $\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha_0$
on a donc

$$\varepsilon = \frac{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + 2} + j\omega\tau \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2}}{\frac{1}{\varepsilon_1 + 2} + j\omega\tau \frac{1}{\varepsilon_0 + 2}}$$

d'où l'on tire

$$(8) \begin{cases} \varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{1 + A^2\omega^2} \\ \varepsilon'' + (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \frac{A\omega}{1 + A^2\omega^2} \end{cases} \quad \text{où } A = \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \tau = \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \frac{4\pi\eta a^3}{kT}. \quad (9)$$

Somme toute, les deux théories conduisent aux mêmes expressions pour ε' et pour ε'' en fonction de la fréquence du champ alternatif agissant, mais dans le cas de la théorie de Debye, le coefficient A est explicité.

Nous avons rapporté nos résultats sur le graphique figure 21. Les courbes en trait plein représentent les courbes $\varepsilon' = f_1(\lambda)$ $\varepsilon''/\varepsilon' = f_2(\lambda)$ obtenues en donnant à a dans les expressions (8) une valeur telle qu'elles coïncident le mieux avec les points expérimentaux. Nous avons pris $\varepsilon_0 = 3$, $\varepsilon_1 = 19,3$, $A = 3,8 \cdot 10^{-10}$. On peut constater qu'aux erreurs d'expérience près, les courbes ainsi calculées passent avec une précision remarquable par les points expérimentaux. Les écarts les plus grands s'obtiennent dans

la zone où l'absorption est la plus grande et où par suite les mesures sont le plus délicates.

Jusqu'ici on ne peut rien conclure quant à la validité des deux théories, mais nous pouvons de l'expression (9) calculer a . Nous avons mesuré η à l'aide d'un viscosimètre à écoulement et nous

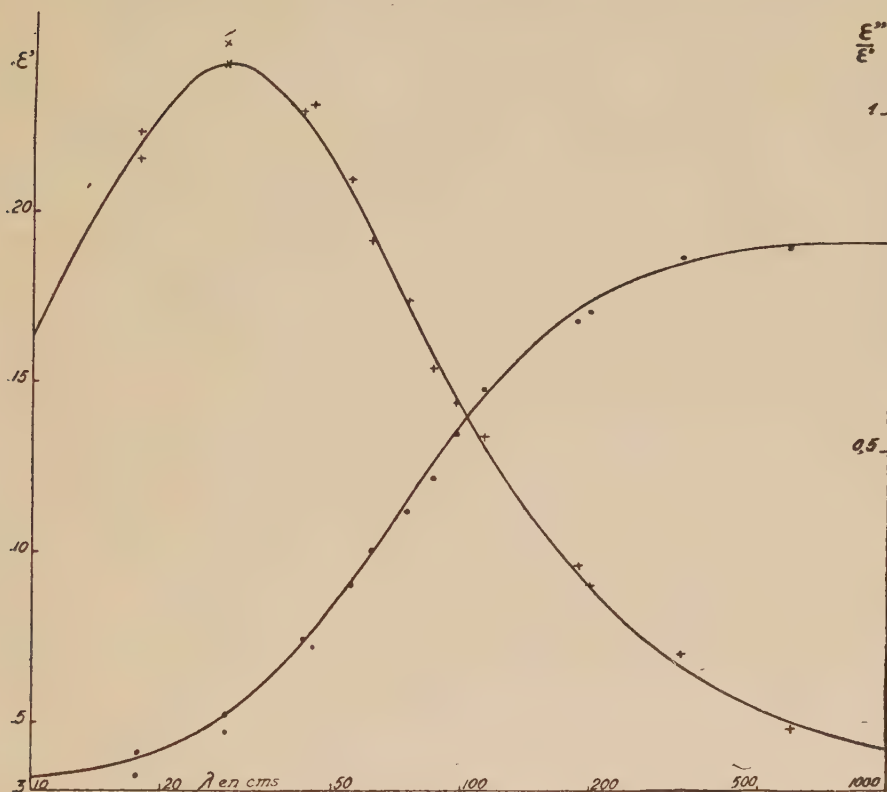


Fig. 21.

l'avons trouvé égal à $0,0246$ poise pour $t = 19^\circ$. On a donc $a = 2,26 \cdot 10^{-8}$ centimètres. Cette valeur coïncide admirablement bien avec la valeur de a déduite par la théorie cinétique des données critiques et qui est égale à $2,2 \cdot 10^{-8}$ centimètres.

Il semble donc à première vue que l'on a dans cet exemple une vérification remarquable de la théorie de Debye. Mais si on examine les résultats de plus près, on voit que l'on est très loin des conditions d'application de cette théorie. En effet, comme nous l'avons rappelé très succinctement ci-dessus, elle suppose : 1° des

molécules sphériques; 2° l'applicabilité de la loi de Stokes; 3° l'exactitude de la relation de Clausius Mosotti. Francis Perrin (15) a étendu la théorie de Debye au cas de molécules ellipsoïdales; en particulier, pour un ellipsoïde de révolution dont le moment serait perpendiculaire à l'axe, le temps de relaxation est voisin de celui de la sphère de même volume, même pour des allongements grands. Il semble donc que la forme de la molécule ne puisse, sauf dans des cas limites, conduire à des corrections très grandes. D'autre part, il est remarquable que nos résultats concordent très bien avec ceux de Mizushima (11). Cet auteur a fait de la dispersion à température variable; notamment pour des températures voisines de -60° , il avait une viscosité environ 15 fois plus grande que la nôtre à la température ordinaire. Les formules de Debye lui ont encore donné la même valeur de α . Nous avons d'autre part fait l'étude de la dispersion du propylène-glycol (16) à la température ordinaire et toujours à l'aide des mêmes formules, nous avons trouvé un rayon égal à celui trouvé par White et Morgan (17) qui ont opéré à une température de -55° et une viscosité égale à environ 25.000 fois la nôtre. Ces vérifications, jointes à plusieurs autres (16), ne laissent pas de doute sur la proportionnalité du temps de relaxation au rapport η/T .

Il reste la validité de la relation de Clausius Mosotti. Or il est évident que nous sommes très loin des conditions de son application. En effet, elle suppose que dans le calcul du champ interne auquel est soumise une molécule dans un liquide polaire, l'effet dû aux molécules très voisines est négligeable. Il faudrait donc supposer un milieu très dilué où la distance des molécules serait très grande par rapport à leurs dimensions. Ce n'est certainement pas le cas pour un liquide polaire pur tel que l'alcool propylique. Disons seulement que le fait pour la théorie de Debye de donner un rayon égal au rayon cinétique ne peut être considéré comme une vérification mais comme une coïncidence.

Constantes négatives. — Nous avons dit dans l'introduction que Potapenko avait trouvé pour l'alcool propylique normal une constante négative pour les longueurs d'onde voisines de 30 centimètres. Or les chiffres trouvés par nous pour $\lambda = 17$ centimètres et

$\lambda = 28$ centimètres sont tout à fait normaux en ce sens qu'ils se placent bien sur les courbes théoriques et bien que nous n'ayons pas fait de mesures sur des longueurs intermédiaires, il y a tout lieu de croire que ces courbes représentent bien le phénomène. Nous avons donc été amené à examiner de plus près les résultats de Potapenko. Voici d'abord le principe de sa méthode qui est en somme une variante de la seconde méthode de Drude : la capacité C contenant le liquide à étudier a une position fixe (fig. 22) et est

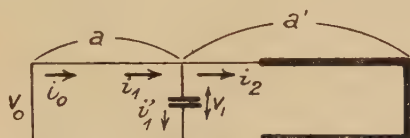


Fig. 22.

à une distance a d'une extrémité du système. La partie opposée à cette extrémité a une longueur variable a' . En faisant varier a' , on peut amener le système « en résonance ». Supposons d'abord un diélectrique parfait de constante diélectrique égale à ε et cherchons la condition pour que v_0 restant constant, i_0 soit maximum. Les notations sont suffisamment explicitées sur la figure et on a en se reportant aux équations (4)

$$\begin{cases} v_1 = v_0 \cos 2\pi \frac{a}{\lambda} - jZ_0 i_0 \sin 2\pi \frac{a}{\lambda} \\ i_1 = i_0 \cos 2\pi \frac{a}{\lambda} - j \frac{v_0}{Z_0} \sin 2\pi \frac{a}{\lambda} \\ i' = jv_1 C\omega \\ i_1 = i' + i_2 \\ v_1 \cos 2\pi \frac{a'}{\lambda} - jZ_0 i_2 \sin 2\pi \frac{a'}{\lambda} = 0. \end{cases}$$

En éliminant v_1 , i_1 , i' et i_2 entre ces cinq équations, on obtient

$$\frac{Z_0 i_0}{v_0} = j \frac{1 + \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} \left(Z_0 C\omega - \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} \right)}{\operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} + \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} - Z_0 C\omega} \quad (10)$$

$|i_0|$ sera donc maximum quand on aura

$$Z_o C \omega = \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} + \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda}$$

et en posant $C = \delta_o + \varepsilon \delta$

$$Z_o (\delta_o + \varepsilon \delta) \omega = \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} + \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda}$$

ou encore en explicitant Z_o en fonction du rayon R des fils de Lecher et de leur distance d

$$4\pi \log \frac{d}{R} \times (\delta_o + \varepsilon \delta) = \frac{\lambda}{2} \left(\operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} + \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} \right). \quad (11)$$

C'est cette formule (11) qui a été utilisée par Potapenko pour les mesures sur les alcools. Or il est facile de voir qu'elle ne peut être appliquée dans le cas de liquides dispersifs. En effet, nous allons poser maintenant $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ et nous supposons (ce qui simplifie l'écriture, mais ne trouble pas la validité des calculs) $\delta_o = o$. Nous écrirons donc $C = (\varepsilon' - j\varepsilon'')\delta$ dans l'équation (10) qui devient

$$\frac{Z_o i_o}{v_o} = j \frac{1 + \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} \left[Z_o (\varepsilon' - j\varepsilon'') \delta \omega - \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} \right]}{\operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} + \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} - Z_o (\varepsilon' - j\varepsilon'') \delta \omega}$$

d'où

$$\left| \frac{Z_o i_o}{v_o} \right|^2 = \frac{\left(1 + Z_o \delta \omega \varepsilon' \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} - \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} \right)^2 + \left(\operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} - Z_o \delta \omega \varepsilon'' \right)^2}{\left(\operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} + \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} - Z_o \delta \omega \varepsilon' \right)^2 + (Z_o \delta \omega \varepsilon'')^2}$$

Il faut déterminer la valeur de a' donnant le maximum de cette expression. Nous ne ferons pas ce calcul un peu long et sans grand intérêt pour l'objet qui nous occupe. Nous nous contenterons d'examiner un cas concret pour montrer la différence des résultats obtenus avec cette expression et l'expression utilisée par Potabenko. Posons, toujours pour simplifier l'écriture

$$\operatorname{ctg} 2\pi \frac{a}{\lambda} = A \quad \operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} = X \quad Z_o \delta \omega = \alpha.$$

On a

$$\left| \frac{Z_o i_o}{v_o} \right|^2 = \frac{(1 + A\alpha\varepsilon' - AX)^2 + A^2\alpha^2\varepsilon'^2}{(A + X - \alpha\varepsilon')^2 + \alpha^2\varepsilon'^2}.$$

Nous avons vu que dans la zone 20-40 centimètres de longueurs d'onde, $\varepsilon''/\varepsilon'$ est voisin de 1. Prenons donc par exemple $\varepsilon' = \varepsilon'' = 4$ et supposons que l'on ait $A = 1$, $\alpha = 2$. Nous avons à trouver la valeur de X qui rend maximum l'expression

$$\frac{X^2 - 18X + 145}{X^2 - 14X + 113}$$

On voit que cette valeur est très voisine de 0 et que l'on a par conséquent

$$\operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} = 0 \quad , \quad a' = \frac{\lambda}{4}$$

Si l'on suppose toujours $\varepsilon' = 4$, mais $\varepsilon'' = 0$, c'est-à-dire un li-

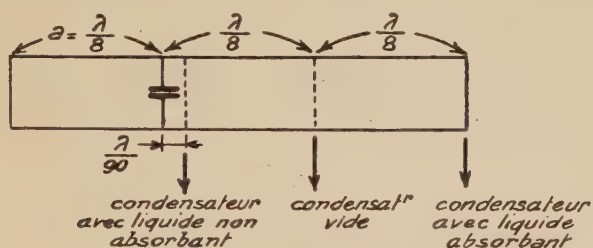


Fig. 23.

quide de même constante diélectrique, mais non absorbant, on trouve

$$\operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} = 7 \quad \text{d'où} \quad a' \neq \frac{\lambda}{90}$$

Enfin si le même condensateur est supposé vide, on a $\varepsilon'' = 0$, $\varepsilon' = 1$.

$$\operatorname{ctg} 2\pi \frac{a'}{\lambda} = 1 \quad a' = \lambda/8.$$

La figure 23 représente graphiquement ces résultats et on voit combien les résultats donnés par la formule (11) appliquée à un liquide absorbant peuvent être erronés. Romanoff (10) signale que Potapenko dans ses expériences sur l'alcool propylique devait pour rétablir la résonance allonger (au lieu de raccourcir, comme c'est le cas pour un diélectrique parfait) le système des fils quand le condensateur C était rempli d'alcool. Nous venons de voir sur un exemple que cet allongement est tout à fait normal.

On peut donc conclure que les résultats établis par Potapenko sur les constantes diélectriques négatives de l'alcool propylique sont faux, par suite de l'inexactitude des formules utilisées.

Nous avons dit que Seeberger (9) avait aussi trouvé pour l'alcool propylique normal un coefficient d'absorption voisin de l'unité pour $\lambda = 24$ centimètres à la température ordinaire. Ce résultat est en contradiction avec le nôtre, toujours en admettant que nous puissions interpoler entre nos points expérimentaux à l'aide des courbes obtenues ainsi que nous l'avons dit. Pour $\lambda = 24$ centimètres, ces courbes donnent

$$\varepsilon' = 4,6 \qquad \varepsilon''/\varepsilon' = 1,07$$

d'où on peut tirer

$$n = 2,41 \qquad x = 0,43.$$

Rappelons brièvement la méthode utilisée par Seeberger. De part et d'autre d'une cuve contenant le liquide à étudier sont

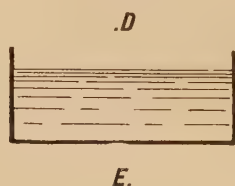


Fig. 24.

placés un émetteur E d'ondes électriques entretenues courtes et un détecteur D (fig. 24). On peut faire varier la quantité de liquide contenu dans la cuve et par suite l'épaisseur traversée par les ondes dans le trajet ED. Les équations classiques de la propagation d'un champ électromagnétique dans un milieu semi-conducteur montrent que l'énergie détectée par D sera de la forme

$$J = J_0 e^{-4\pi n x \frac{x}{\lambda}}$$

où x désigne l'épaisseur traversée et λ la longueur d'onde dans l'air. Si donc on porte sur deux axes les valeurs de x et de $\log J$, on obtient une droite permettant de calculer nx et par suite x , connaissant n . Seeberger dit avoir mesuré n par une des autres méthodes décrites dans son article et qui en principe sont basées

sur la vitesse de propagation dans le milieu. En fait cette mesure de n est très difficile par suite de la très grande absorption. Il y aurait aussi quelques réserves à faire sur la validité des résultats obtenus dans certains cas. Mais là n'est pas, à notre avis, l'objection la plus grave que l'on puisse faire au dispositif précédent. La formule ci-dessus s'applique à une onde plane arrivant normalement sur la surface de séparation de l'air et du liquide; il y aurait une correction à faire subir par suite des réflexions successives et réfraction sur les surfaces de séparation; le calcul nous a montré que cette correction est faible. Mais si l'onde plane n'arrive pas normalement, les formules de l'électromagnétisme montrent que l'on a à l'intérieur et par suite à la sortie du liquide une onde elliptique. Les résultats sont beaucoup plus compliqués et on ne peut évidemment appliquer le résultat donné par la formule ci-dessus. Comme conclusion on peut dire que les méthodes faisant appel aux formules de propagation d'ondes libres planes se déplaçant à travers des milieux différents sont d'un emploi délicat et on ne peut considérer comme corrects des résultats obtenus sans précautions spéciales.

IV. — DISPERSION DE QUELQUES SOLUTIONS D'EAU LOURDE

Nous avons pensé faire l'étude de la dispersion anormale de l'eau ordinaire, mais les mesures effectuées à une longueur d'onde de 17 centimètres nous ont montré que même à ces fréquences la constante diélectrique était très voisine de sa valeur statique. Nous ne disposions donc pas de longueurs d'onde assez courtes, mais des essais antérieurs (18) nous avaient montré que le temps de relaxation de certaines molécules polaires (calculé d'après les formules de Debye) croissait quand le liquide polaire était dilué dans un liquide non polaire. Par exemple, l'alcool isoamylique dissout dans un volume égal de benzène a un temps de relaxation environ trois fois plus grand que celui de l'alcool pur. De même la dichlorhydrine symétrique dissoute dans un volume égal de benzène a un temps de relaxation environ sept fois plus grand que celui du corps pur, etc. Il était logique de penser qu'il en serait de même pour des molécules d'eau dissoutes dans un solvant sinon non polaire du moins très faiblement polaire, tel que le dioxane. C'est bien ce qui se passe (18). A ce moment, nous avons pu disposer de quelques cm³ d'eau lourde et nous nous sommes orientés vers une étude comparative des solutions d'eau et d'eau lourde que nous allons résumer.

Constante diélectrique statique de l'eau lourde et de ses solutions dans le dioxane. Moment électrique de la molécule d'eau lourde.

L'eau lourde redistillée renfermait 98 % de D²O. Nous avons d'abord mesuré sa constante diélectrique statique ou plutôt nous l'avons déduite d'une comparaison faite avec l'eau ordinaire à la même température. Comme l'eau utilisée était notablement conductrice, il fallait utiliser une méthode dont le résultat ne fût pas faussé par cette conductivité. Nous avons fait appel à une mé-

thode de résonance dont il a été déjà question au début de ce travail. Schématiquement, on peut la représenter de la façon suivante (fig. 25). L est la self-induction, C la capacité variable étalonée du circuit oscillant comprenant la capacité d'entrée de l'appareil de mesure des tensions ν , γ la capacité constituée avec l'eau lourde, ρ représentant la résistance (γ compris la résistance d'entrée de l'appareil de mesure). Si on a fait agir sur L une f. e. m. induite constante de fréquence $f = \omega/2\pi$, on voit que la

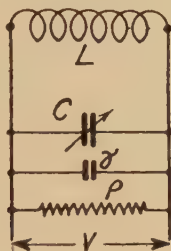


Fig. 25.

résonance (maximum de ν) est obtenue pour une valeur de la capacité $C + \gamma$ indépendante de ρ (19). On pourrait donc mesurer comme nous l'avons expliqué plus haut la constante diélectrique de l'eau lourde, mais par suite de la petitesse du condensateur utilisé, la précision serait faible. Nous avons opéré par comparaison avec l'eau ordinaire bidistillée et l'acétone dont on peut mesurer d'une façon précise les constantes diélectriques avec une capacité plus grande.

Les mesures ont été effectuées sur une longueur d'onde de 100 mètres environ et nous avons obtenu

$$\varepsilon_1 = 79 \quad \text{pour } t = 20^\circ,$$

81 étant la valeur de la constante diélectrique de l'eau ordinaire à la même température. Par suite de la conductivité, la précision n'est pas supérieure au centième. Ce résultat est très voisin de celui obtenu par Lewis, Olson et Makoney qui ont trouvé 0,99 comme rapport de la C.D. de l'eau lourde à celle de l'eau ordinaire pour $t = 25^\circ$ (20), la différence pouvant être attribuée à la conductivité.

Nous avons ensuite mesuré la constante diélectrique de diverses

solutions d'eau lourde dans le dioxané; la conductivité diminue quand la concentration en eau lourde diminue et les mesures sont par suite plus précises. Nous avons obtenu les résultats suivants :

CONCENTRATIONS MOLÉCULAIRES	ϵ_1
16,1 % eau lourde.....	4,20
8,58	3,14
4,42	2,70
2,515	2,52
0 :.....	2,34

résultats reportés sur la figure 26.

On voit qu'au-dessous de 8,58 %, on peut écrire

$$\epsilon = 2,34 + 0,0585 c + 0,0052 c^2$$

où c représente la concentration en % de molécules d'eau.

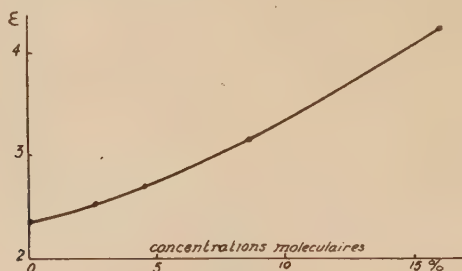


Fig. 26.

On calcule le moment électrique en utilisant la formule classique

$$\frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d_{12}} = P_1 f_1 + P_2 f_2$$

dans laquelle les indices 12 se rapportent à la solution, 1 au solvant (dioxane) et 2 au corps dissous pur (eau lourde); M_1 et M_2 sont les poids moléculaires, P_1 et P_2 sont les polarisations moléculaires totales, d_{12} la densité de la solution et f_1 et f_2 les fractions molaires.

Les valeurs de P_2 ainsi mesurées restent pratiquement constantes pour des concentrations inférieures à 8,58 % et égales à 81 cm³. Or on sait que l'on a

$$P_2 = P_E + P_A + \frac{4\mu}{3} N \frac{\mu^2}{3 K T}$$

où P_E et P_A sont les parties dues aux polarisations électronique et atomique de la molécule, N le nombre d'Avogadro, μ le moment électrique de la molécule, K la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Comme valeur de $P_E + P_A$ nous avons pris 7 cm³, d'où enfin la valeur du moment électrique de l'eau lourde :

$$\mu = 1,87 \cdot 10^{-18} \text{ u. e. s.}$$

Parallèlement, nous avons déterminé le moment électrique de l'eau ordinaire en utilisant le même solvant et nous avons trouvé

$$\mu = 1,86 \cdot 10^{-18} \text{ u. e. s.}$$

Cette dernière valeur est très voisine des valeurs trouvées par Williams (**21**, $\mu = 1,90 \cdot 10^{-18}$) et Linton et C. Maass (**22**, $\mu = 1,90 \cdot 10^{-18}$) à la température de 25° et qui ont aussi utilisé le dioxane comme solvant.

Dispersion anormale de solutions d'eau lourde dans le dioxane.

Nous avons opéré sur des solutions à 30, 20, 10 et 5 % d'eau lourde dans le dioxane. Les mesures ont été effectuées sur les longueurs d'onde de 17 et 28 cm. environ; il n'y a rien à ajouter à ce que nous avons dit sur la méthode opératoire. En utilisant comme étalons des solutions d'acétone dans le benzène, il faut se souvenir que ces solutions dispersent dans ce domaine et qu'il faut prendre la valeur de leurs constantes diélectriques pour ces ondes et non leurs constantes statiques.

Voici les résultats obtenus :

1° *Solution à 30 %*

$$\begin{array}{lll} \varepsilon_0 = 2,6 & \varepsilon_1 = 18,4 & \eta = 0,008 \text{ poise} \\ \text{Pour } \lambda = 17,5 \text{ cm.} & \varepsilon' = 16,4 & \varepsilon''/\varepsilon' = 0,30 \\ \lambda = 28 \text{ cm.} & \varepsilon' = 17,8 & \varepsilon''/\varepsilon' = 8,16 \end{array}$$

Des valeurs de ε' , on tire les valeurs de $\lambda A\omega$ respectivement égales pour $\lambda = 17 \text{ cm.}$ et $\lambda = 28 \text{ cm.}$ à 6,5 et 5,5. En prenant la moyenne, soit $\lambda A\omega = 6$, on tire d'après les formules de Debye rappelées plus haut :

$$A = 3,2 \cdot 10^{-11} \quad \tau = 0,72 \cdot 10^{-11} \quad a = 1,42 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

2° *Solution à 20 %*

$$\begin{array}{llll} \varepsilon_0 = 2,5 & \varepsilon_1 = 13,8 & \eta = 0,0075 & \\ \text{Pour } \lambda = 17,3 \text{ cm.} & \varepsilon' = 12,2 & \varepsilon''/\varepsilon' = 0,157 & \lambda A\omega = 8 \\ \lambda = 28 & \varepsilon' = 13 & \varepsilon''/\varepsilon' = 0,26 & \lambda A\omega = 7 \end{array}$$

En prenant $\lambda A\omega = 7,5$, on a :

$$A = 4,2 \cdot 10^{-11} \quad \tau = 1,2 \cdot 10^{-11} \quad a = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

3° *Solution à 10 %*

$$\begin{array}{llll} \varepsilon_0 = 2,4 & \varepsilon_1 = 6,7 & \eta = 0,007 & \\ \text{Pour } \lambda = 17,3 \text{ cm.} & \varepsilon' = 5,61 & \varepsilon''/\varepsilon' = 0,158 & \lambda A\omega = 10 \\ \text{Pour } \lambda = 28 \text{ cm.} & \varepsilon' = 6,26 & \varepsilon''/\varepsilon' = 0,10 & \lambda A\omega = 9,5 \end{array}$$

En prenant $\lambda A\omega = 9,8$, on a

$$A = 5,21 \cdot 10^{-11} \quad \tau = 2,63 \cdot 10^{-11} \quad a = 2,1 \cdot 10^{-8}$$

4° *Solution à 5 %*

$$\begin{array}{llll} \varepsilon_0 = 2,4 & \varepsilon_1 = 4,2 & \eta = 0,007 & \\ \text{Pour } \lambda = 17,3 \text{ cm.} & \varepsilon' = 3,95 & \lambda A\omega = 5,8 & \\ \lambda = 28 & \varepsilon' = 4,05 & \lambda A\omega = 6,2 & \end{array}$$

En prenant $\lambda A\omega = 6$, on a

$$A = 3,2 \cdot 10^{-11} \quad \tau = 2,27 \cdot 10^{-11} \quad a = 2,05 \cdot 10^{-8}$$

Si on porte les valeurs de α^3 ainsi obtenues en fonction des concentrations c , on obtient la courbe en trait plein de la figure 27; elle passe par un maximum, et elle est à rapprocher des courbes obtenues pour des solutions d'autres corps polaires (16).

La courbe en trait pointillé est relative à l'eau ordinaire. Les écarts entre les deux courbes pour les solutions à 10 et 5 %

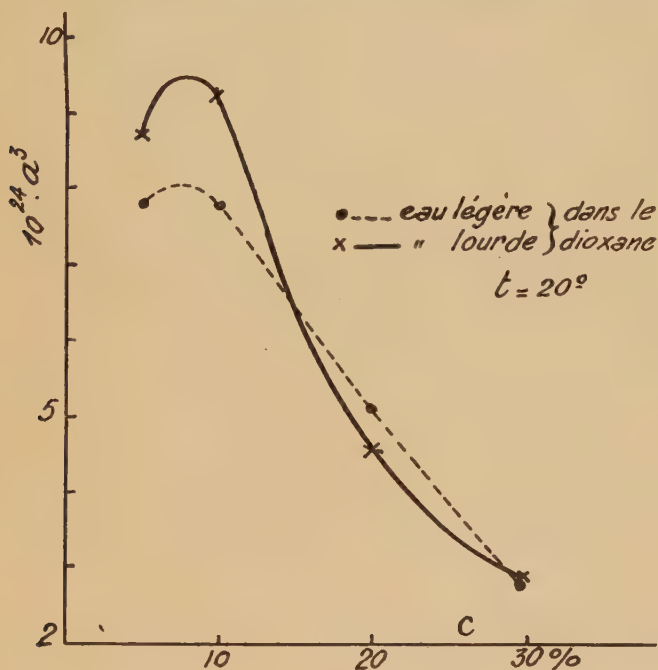


Fig. 27.

(qui sont supérieurs aux erreurs d'expériences) montrent une différence des actions intermoléculaires entre les molécules de dioxane et celle de l'eau ordinaire et de l'eau lourde.

Nous avons admis, dans ces expériences, qu'il n'y a pas de réaction d'échange des atomes d'hydrogène au sein des solutions d'eau lourde dans le dioxane; de telles réactions n'ont lieu, en effet, à la température ordinaire, qu'avec des composés organiques renfermant des atomes d'hydrogène mobiles, ce qui n'est pas apparemment le cas du dioxane. L'exemple des solutions d'acétone dans l'eau montre, en outre, que les réactions d'échange sont très lentes, en milieu neutre, lorsqu'elles se produisent sur des corps

organiques pour lesquels les atomes d'hydrogène intéressés n'ont pas un caractère nettement acide. Enfin, deux mesures de constantes diélectriques effectuées, l'une immédiatement après la mise en solution de l'eau lourde dans le dioxane, l'autre dix jours après, ont donné les mêmes valeurs expérimentales.

V. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Devant la contradiction des résultats expérimentaux obtenus antérieurement sur la dispersion anormale des corps polaires, nous avons d'abord fait voir la nécessité de la mise au point d'une méthode de mesure permettant des déterminations correctes de la constante diélectrique complexe d'un liquide absorbant.

Nous avons adopté en la perfectionnant la deuxième méthode de Drude. Nous avons établi l'équation de la « courbe de résonance » lorsque la ligne est fermée sur une capacité complexe et nous avons montré comment de cette courbe relevée expérimentalement on pouvait déduire la constante diélectrique réelle et le coefficient d'absorption. Les résultats obtenus ne sont corrects que moyennant certaines précautions précisées dans notre travail, précautions d'autant plus nécessaires que le liquide absorbe davantage. Nous avons montré que les chiffres obtenus étaient exacts et que par suite les hypothèses de base de nos calculs étaient légitimes : 1° en vérifiant que les « courbes de résonance » satisfaisaient bien aux équations établies; 2° en utilisant des condensateurs de capacités très différentes; 3° en effectuant des mesures sur des solutions conductrices pour lesquelles on retrouve les valeurs de la conductivité identiques aux valeurs obtenues en basse fréquence.

Nous avons d'abord appliqué cette méthode à l'étude de la dispersion de l'alcool propylique normal. Les chiffres obtenus se placent remarquablement bien sur les courbes d'équation :

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{1 + A^2 \omega^2} \quad , \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) A \omega}{1 + A^2 \omega^2}$$

$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ étant la constante diélectrique complexe du liquide et où ε_0 et ε_1 sont respectivement les constantes diélectriques optique et statique, ω la pulsation, A une constante à qui on donne une valeur convenable. Si on applique les résultats de la théorie de Debye, autrement dit si on exprime le coefficient A à l'aide de la viscosité, de la température et du rayon a de la molécule supposée sphérique, on peut tirer de A la valeur de a si on l'explicite par l'introduction du temps de relaxation qui s'exprime en fonction

de ces grandeurs. La valeur que nous avons ainsi obtenue est très voisine de la valeur donnée par la théorie cinétique, mais malgré cette coïncidence on ne peut, sans autre information, rien en conclure quant à la validité de la théorie de Debye, qui concerne l'état gazeux, quand on l'applique aux liquides purs. Nous n'avons pas obtenu, pour les plus courtes longueurs d'onde utilisées, les constantes diélectriques négatives indiquées par Potapenko, ni les coefficients d'absorption élevés trouvés par ce dernier et Seeberger. Nous avons montré que les formules utilisées par Potapenko étaient erronées et nous avons dit pourquoi les résultats de Seeberger nous paraissaient douteux.

Nous avons enfin appliqué la méthode à l'étude de la dispersion de quelques solutions d'eau lourde dans le dioxane. Incidemment, nous avons mesuré la constante diélectrique statique de l'eau lourde et son moment électrique. Les mesures effectuées sur les solutions dans le dioxane donnent en appliquant les formules de Debye le rayons de la molécule d'eau lourde. Si on construit la courbe donnant le rayon ainsi calculé en fonction de la concentration, on constate qu'il passe par un maximum. Ce résultat est à rapprocher de résultats analogues obtenus avec d'autres corps. Des recherches ultérieures permettront sans doute de tirer de ces résultats des conclusions quant aux interactions intermoléculaires dans les liquides; on voit qu'il y a là une méthode d'investigation sensible.

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été exécutées à l'Institut de Biologie Physico-chimique avec l'aide matérielle du Laboratoire National de Radioélectricité. Nous tenons à exprimer ici notre vive et respectueuse reconnaissance à M. Pierre Girard qui nous a montré l'intérêt de ce travail, a mis à notre disposition son laboratoire et qui n'a cessé de nous prodiguer, non seulement de précieux conseils, mais une aide particulièrement bienveillante et effective, à MM. Jean Perrin, Camille Gutton et Francis Perrin qui se sont intéressés à cette question, ont bien voulu discuter les résultats obtenus et nous guider dans nos essais. Nous devons aussi remercier MM. Champetier, Parrod et M^{lle} Garreau qui se sont très aimablement mis à notre disposition pour purifier et nous fournir les liquides soumis aux essais.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. DRUDE, *Zts. f. Phys. Chemie*, Bd 23, S. 267, 1897.
2. R. WEICHMANN, *Phys. Zeits.*, Bd 22, S. 535, 1921.
3. K. IVANOW, *Ann. d. Phys.*, Bd 65, S. 481, 1921.
4. FRANKENBERGER, *Ann. d. Phys.*, Bd 82, S. 411, 1927.
5. — , — , Bd 1, S. 948, 1929.
6. W. HEIN, *Zts. f. Hochfrequenz*, Bd 30, S. 183, 1927.
7. P. GIRARD et P. ABADIE, *C. R. Ac. Sc.*, t. 191, 22 déc. 1930, 1300.
8. J. POTAPENKO, *Zts. f. Physik*, Bd 20, S. 21, 1923.
9. M. SEEBERGER, *Ann. d. Phys.*, Bd 16, S. 77, 1933.
10. W. ROMANOFF, *Handbuch der Physik*, XV, p. 522.
11. San-Ichiro MIZUSHIMA, *Bull. of Chem. Soc. of Japan*, Vol. I, 1926, p. 47, 83, 115, 143, 163, et *Scient. papers of the Inst. of phys. and chem. Research of Tokyo*, 9, 1928, 209.
12. J. MALSH, *Ann. d. Phys.*, Bd 19, S. 707, 1934.
13. L. HARTSHORN et D. A. OLIVER, *Proc. Roy. Soc.*, Series A, Vol. 123, 1929.
14. P. DEBYE, *Polare Molekeln*, Hirzel, Leipzig.
15. F. PERRIN, *J. de Phys.*, oct. 1934, p. 497.
16. P. GIRARD et P. ABADIE, *J. de Phys.*, juillet 1935, p. 295.
17. A. H. WHITE et S. O. MORGAN, *Physics*, 2, mai 1932, 313.
18. P. GIRARD et P. ABADIE, *C. R. Ac. Sc.*, 200, avril 1935, 1187.
19. ANDERSON, *Phil. Mag.*, 13, mai 1932, 986.
20. LEWIS, OLSON et MARONEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, 4731.
21. J. W. WILLIAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, 1831.
22. E. P. LINTON et O. MAASS, *J. Canadian Res.*, 7, 1930, 81.
23. P. ABADIE et G. CHAMPETIER, *C. R. Ac. Sc.*, 200, 6 mai 1935, 1590.
24. S. S. BANERJEE, *Phil. Mag.*, 19 avril 1935, 787-805.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
Sur quelques propriétés de l'eau lourde

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 janvier 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

Imprimé en France
TYP. FIRMIN-DIDOT & C^{ie}
MEGNIL - 1938